



TEKNILLINEN KORKEAKOULU  
Puunjalostustekniikan osasto

Raili Jantunen

**Kustannustehokas uuteainehallinta koivusulfaattitehtaalla**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin  
tutkintoa varten Espoossa 14.2.2005.

Valvoja

Professori Tapani Vuorinen

Ohjaaja

Diplomi-insinööri Marjo Törönen

~~TEKNILLINEN KORKEAKOULU  
Puunjalostustekniikan osasto  
Kirjasto~~



Tekijä

**Raili Jantunen**

Diplomityön nimi

**Kustannustehokas uuteainehallinta koivusulfaattitehtaalla**

Tiivistelmä

Työn tarkoituksena oli optimoida uutteenhallintakemikaalien annosmääriä ja annostelupisteitä kuitulinjalla uutetason laskemiseksi ja kustannusten minimoimiseksi. Hartsisaippuan annostelupaikkoja lisättiin keitinpesun pesulipeään ja happivaiheen jälkeisen DD-pesurin pesuveteen. Annostuksen siirtäminen keitinpesuun paransi rasvahappojen suhdetta hartsihappoihin, mikä edisti uutteenpoistumista. Tämä havaittiin myös uuteainepitoisuuden laskuna kuitulinjalla. Siirrettäessä annostusta DD-pesurille, siirtyi tasapaino liian kauas keittimestä ja RH/HH-suhde heikkeni. Samanaikaisesti vähennettiin nonionisen dispergointiaineen annostelua kyseiseltä pesurilta. Nämä muutokset aiheuttivat ongelmia uutteenhallinnassa, mikä johti roskien muodostumiseen kuivauskoneella. Ongelmien takia kokeiluja hartsisaippuan annosmäärän vähentämisestä ei voitu tehdä. Dispergointiaineen määrää vähennettiin kuitenkin onnistuneesti ensimmäiseltä ruskean massan DD-pesurilta. Valkaistun massan uuteainepitoisuus ja roskamäärä pysyivät entisellä tasolla muutoksen jälkeen. Uutteen komponenttijakaumassa ei myöskään tapahtunut merkittävää muutosta. Vähennys pienensi dispergointiainekustannuksia 20 %.

Työssä tutkittiin lisäksi seisokkien jälkeen aiheutuvaa ongelmaa uutteenhallinnassa. Juhannuksen jälkeen tehdyssä kartoituksessa selvisi, että kuitulinjalla oli tavallista vähemmän hartsihappoja. Tämä johtui siitä, ettei havulipeän annostelua oltu aloitettu välittömästi seisokin jälkeen. Lisäksi ruskealla puolella oli tavallista enemmän natriumia ja kalsiumia. Tämän vuoksi ionivahvuus pesemöllä oli korkea, mikä saattoi aiheuttaa rasva- ja hartsihapposaippuoiden saostumisen nestekiteinä. Valkaisussa ionivahvuus oli tavallista alhaisempi ja valkaisussa uute poistuiikin tehokkaasti.

Työn aikana kartoitettiin myös eri mustalipeiden ominaisuuksia. Tavoitteena oli selvittää, voisiko havulinjalta koivulinjalle saatavaa mustalipeää korvata muilla lipeillä havulinjan seisoessa. Todettiin, että Tainionkosken tehtaan mustalipeä on ominaisuuksiltaan havulinjan lipeää vastaavaa. Lisäksi työssä tutkittiin mahdollisuutta analysoida uutepitoisuutta mittaamalla lajitellun massan DD-pesurin pesusuodoksen sameutta. Todettiin, että se korreloi melko hyvin tehtaalla mitatun asetoniuutteen kanssa pienellä viiveellä. Mittaukset tehtiin suodossäiliön jälkeisestä suodoksesta. Mikäli mittaus tehtäisiin suoraan pesurilta lähtevästä suodoksesta, voitaisiin mahdollisesti saada vieläkin parempia korrelaatioita.

Työn valvoja  
Professori Tapani Vuorinen

Työn ohjaaja  
Diplomi-insinööri Marjo Törönen

Professuuri  
Puunjalostuksen kemia

Koodi  
Puu-19

Sivumäärä  
92

Kieli  
suomi

Avainsanat  
Uuteaineet, koivu, hartsisaippua,  
dispergointiaine, seisokki, mustalipeä

Päiväys  
14.2.2005





Author

**Raili Jantunen**

Title of Thesis

**Cost-effective Pitch Control at a Birch Kraft Mill**

Abstract

The aim of this thesis was to attempt to optimise the quantity of chemical pitch control additives used in both birch kraft cooking and subsequent brown stock washing. This was done by trying to optimise the number and position of feed points and reducing the amounts of chemicals applied.

The number of rosin soap feed points was increased prior to the washing liquor and the DD-washer after the oxygen stage. Introducing pitch control feed to the washing liquor decreased the fatty acid/resin acid ratio leading to better deresination and was also seen in reduced extractive levels at the mill. When rosin soap was introduced to the DD-washer itself the amount of dispersing agent used was also reduced at the same time. However, these changes caused problems at the drying machine and the FA/RA ratios also deteriorated. Consequently, no reductions in the feed rate in the DD-washer were attempted nor cost reductions obtained. The amount of non-ionic dispersing agent applied at the beginning of brown stock washing was reduced resulting in no significant changes in the composition of pitch and in low extractive and dirt levels. This reduction resulted in savings of 20 % on dispersing agent costs.

A further goal was to determine the reasons for the poor resin control observed after a shutdown. On examining the process after the midsummer stoppage there were found to be less resin acids in the process than usual. This was found to be due to a lack of available softwood black liquor. Another problem was the high concentration of sodium and calcium in the brown stock which promoted the formation of liquid crystals of resin and fatty acid soaps, reducing their solubilisation capacity. The ionic strength was however low in bleaching and thus deresination was still efficient. The various black liquors at the mill were also analysed in order to determine whether the use of softwood black liquor from Fibre Line Two might be replaced by an alternative black liquor. One option was found to be the black liquor from the neighbouring Tainionkoski Mill which had the same characteristics as the FL2 black liquor. The possibility of using turbidity measurement as a measure of extractive content in screened pulp washing filtrate was also investigated. The turbidity measurement was found to correlate quite well with the mill's own acetone extractive measurements, although there was a delay caused by sampling after the filtrate tank. Removal of the delay and a better correlation between results from turbidity and that of the acetone method might be gained by sampling immediately after the washer.

Supervisor

Professor Tapani Vuorinen

Instructor

M.Sc. Marjo Törönen

Chair

Forest products chemistry

Chair code

Puu-19

Pages

92

Language

Finnish

Keywords

Extractive, birch, rosin soap, dispersing agent, shutdown, black liquor

Date

14.2.2005

## Kiitokset

Haluan esittää kiitokseni työni valvojalle Tapani Vuoriselle avusta ja kannustuksesta tämän työn ja koko opiskelujeni aikana. Lisäksi haluan kiittää työni ohjaajaa Marjo Töröstä saamistani arvokkaista neuvoista tämän työn ja työelämän suhteen. On ollut todella ilo työskennellä kanssasi.

Suuri kiitos kuuluu myös kaikille niille, jotka ovat omalla työpanoksellaan mahdollistaneet tämän työn onnistumisen. Haluan kiittää Tutkimuskeskuksen tutkijoita Katia, Pasia, Kallea ja Jukkaa kaikesta avusta. Suuri kiitos kuuluu myös Sallalle ja Niinalle, jotka ovat tehneet uuteaineanalyysit työtäni varten. Lisäksi haluan kiittää Kyöstiä ja Markoa avusta Perti-testerin käytössä.

Kiitokset kuuluvat myös kehityspäällikkö Hannu Sonnille ja kuitulinja 3:n käyttöinsinööri Kalle Vesannolle neuvoista työn aikana. Haluan myös kiittää henkilökuntaa tehtaani laboratoriossa avusta käytännön asioiden hoitamisessa. Kiitokset myös muulle käyttöhenkilökunnalle, jotka ovat auttaneet minua koeajojen aikana. Lämmin kiitos kuuluu erityisesti päivämeestari Kari Rynäselle, joka on ollut apunani kaikissa mahdollisissa ja mahdottomissa tilanteissa työni aikana. Lisäksi kiitos kuuluu 7 kerroksen kahviporukalle piristävistä kahvihetkidistä.

Kiitos perheelleni ja ystäväilleni kannustuksesta koko opiskelujeni ajan. Erityiskiitos sulhaselleni, jonka kannustuksen ja tuen ansiosta olen tässä tänään kirjoittamassa tätä työtä.



Raili Jantunen



## SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO .....	5
2	UUTEAINEET.....	7
2.1	Uuteaineiden sijainti.....	7
2.2	Uuteaineen koostumus .....	7
2.2.1	Rasvat ja rasvahapot.....	8
2.2.2	Terpenoidit .....	9
2.2.3	Steryyliesterit ja sterolit .....	10
2.2.4	Vahat ja niiden esterit.....	11
2.2.5	Saippuoituvat ja saippuoitumattomat uuteaineet .....	11
3	PINTA-AKTIIVISET AINEET SELLUNVALMISTUKSESSA .....	12
3.1	Pinta-aktiiviset aineet.....	12
3.2	Solubilisaatio.....	14
3.3	Rasva- ja hartsihapposaippuat.....	14
3.3.1	Lämpötila ja pH.....	16
3.3.2	Ionivahvuus ja saippuakonsentraatio .....	17
3.3.3	Sulfaattisellun valmistuksessa.....	19
3.3.4	Ca-saippuat.....	20
3.3.5	Neutraaliaineen solubilisaatio .....	21
4	UUTEAINEHALLINTA KOIVUSULFAATTITEHTAALLA.....	23
4.1	Varastointi .....	23
4.2	Kuorinta.....	24
4.3	Sulfaattikeitto .....	25
4.3.1	Uuteaineiden reaktiot keitossa .....	25
4.3.2	Keitto-olosuhteet .....	27
4.4	Pesu .....	28
4.5	Valkaisu.....	29
5	SAOSTUMAT .....	31
6	PIHKANHALLINTA-AINEET .....	35
6.1	Toimintamekanismi.....	36
6.2	Keitossa .....	38
6.3	Pesussa .....	40

7	VAAHDONESTOAINEET .....	42
7.1	Vaaho .....	42
7.2	Vaahdonesto .....	42
7.3	Kemialliset vaahdonestoaineet .....	44
7.3.1	Toimintamekanismi .....	45
8	IMATRAN TEHTAIDEN ESITTELY .....	47
8.1	Imatran sellutehdas .....	47
9	KOKEELLISEN TYÖN TARKOITUS .....	50
10	KÄYTETYT MENETELMÄT .....	51
10.1	Näytteenotto ja näytteiden käsittely .....	51
10.2	Näytteiden analysointi .....	52
10.3	Tulosten tarkkuus ja laskeminen .....	55
11	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU .....	56
11.1	Näytteet .....	56
11.2	Hartsisaippuakoeajo .....	59
11.2.1	Näytteet ja koeajosuunnitelma .....	59
11.2.2	Tulokset ja niiden tarkastelu .....	61
11.3	Dispergointiainekoeajo .....	69
11.3.1	Näytteet ja koeajosuunnitelma .....	69
11.3.2	Tulokset ja niiden tarkastelu .....	69
11.4	Seisokkitilanteet .....	72
11.4.1	Haastattelututkimus .....	72
11.4.2	Juhannusseisokki 2004 .....	73
11.5	Mustalipeäkartoitus .....	80
11.6	Uuteainepitoisuuden määrittäminen DD3-suodoksen sameuden avulla ....	82
12	YHTEENVETO .....	84
13	EHDOTUKSIA JATKOTUTKIMUKSILLE .....	87
	LÄHDELUETTELO .....	89

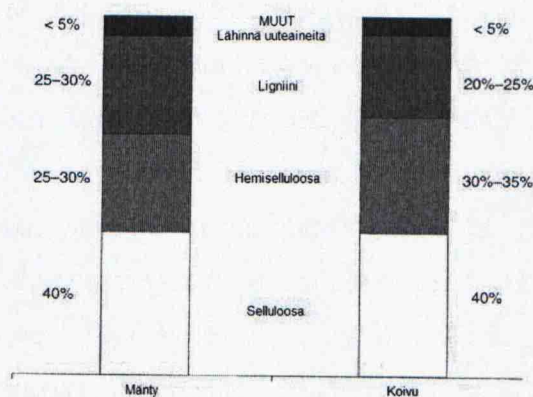


# 1 JOHDANTO

Puun pääkomponentit ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. Selluloosa on pitkä lineaarinen homopolysakkaridi, hemiselluloosat ovat heteropolysakkarideja ja ligniini on suurikokoinen amorfinen biopolymeeri. Selluloosa muodostaa puun solujen seinien rungon, hemiselluloosien ja ligniinin toimiessa rakennetta sitovana liimana. /1, 2/

Puun pääkomponenttien jälkeen sen merkittävin aineryhmä on uuteaineet. Uuteaineet käsittävät runsaasti erilaisia alhaisen molekyylipainon yhdisteitä, jotka ovat liukoisia neutraaleihin orgaanisiin liuottimiin tai veteen. Lipofiilisista uuteaineista, jotka ovat liukoisia polaarittomiin orgaanisiin yhdisteisiin, mutta eivät veteen, käytetään nimitystä pihka. Pihka voidaan jakaa patologiseen ja fysiologiseen pihkaan. Patologista pihkaa esiintyy ainoastaan havupuilla ja sen tehtävänä on suojata puuta biologisilta vaurioilta /3/. Fysiologinen pihka toimii puolestaan puun vararavintona. Uuteaineet vaikuttavat myös puun väriin, tuoksuun ja makuun. /1, 2/

Puussa on lisäksi pieniä määriä proteiineja, tärkkelystä, vesiliukoisia orgaanisia komponentteja sekä epäorgaanisia yhdisteitä /1/. Kuvassa 1 on esitetty männyn ja koivun keskimääräiset komponenttijakaumat.



Kuva 1. Männyn (*Pinus Sylvestris*) ja koivun (*Betula Bendula*) keskimääräiset komponenttijakaumat /1/. Prosenttiosuudet on laskettu puun kuiva-aineesta.

Figure 1. Average composition of Scots Pine (*Pinus Sylvestris*) and silver birch (*Betulla pendula*) /1/. Figures are given as a percentage of the wood dry solids.

Vaikka uuteaineet muodostavat hyvin pienen osan puun komponenteista, aiheuttavat ne merkittäviä ongelmia sellun ja paperin valmistuksessa. Nämä ongelmat puolestaan merkitsevät kustannuksia. On tehty arvioita, joiden mukaan pihkaan liittyviin ongelmiin kuluisi noin kahdeksan euroa sellutonnin kohden /4/. Tämä kustannus muodostuu seuraavasti:

- |  |           |
|--|-----------|
| • Pihkanhallinta-aineet ja vaahdonestoaine | 1,6 euroa |
| • Sellunvalmistuskemikaalien häviöt        | 5,0 euroa |
| • Huonolaatuinen sellu                     | 0,2 euroa |
| • Tärpätti- ja mäntyöljyhäviöt             | 0,2 euroa |
| • Tutkimus ja prosessimuutokset            | 1,0 euroa |



## **2 UUTEAINEET**

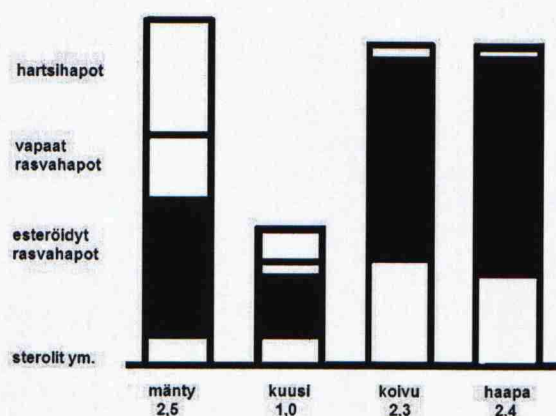
### **2.1 Uuteaineiden sijainti**

Fysiologinen pihka on sijoittunut lähinnä pieniin parenkyymisoluihin puiden ydinsäteissä /5/. Nämä solut toimivat puun vararavintopaikkoina ja aineenvaihdunnan väylinä. Parenkyymisolujen pihka koostuu rasvahapoista, triglyserideistä, steryyliestereistä, steroleista sekä erilaisista vapaista ja esteröityneistä triterpenyylialkoholeista /6/. Koivun parenkyymisolujen huokokset ovat hyvin pieniä havupuiden huokosiin verrattuna, mikä heikentää uutteen poistumista koivusulfaattikeitossa /5/. Havupuilla esiintyvä patologinen pihka on sijoittunut solujen välisiin pihkatiehyisiin ja pihkarakkuloihin. Tämä pihka poistuu helposti sulfaattikeiton alkalisissa olosuhteissa. Se on juoksevaa, sillä se sisältää liuottimena haihtuvia monoterpeenejä eli tärpättiä. /5/

Uutteen määrä tuoreessa puussa vaihtelee vuodenajan, puulajin, kasvupaikan, puun iän ja puun osan mukaan. Korkeimmat uutepitoisuudet ovat oksissa, latvassa ja juurissa. Korkeimmillaan uutepitoisuus on kevättalvella ja alhaisimmillaan syyskesästä. /3/

### **2.2 Uuteaineen koostumus**

Puun pihka voidaan jakaa neljään eri lipofiiliseen yhdisteryhmään: rasvoihin ja rasvahappoihin, terpenoideihin, steryyliestereihin ja steroleihin sekä vahoihin ja niiden estereihin /7/. Uuteaineen koostumus eri puulajeilla on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Uuteainepitoisuus ja sen keskimääräinen koostumus eri puulajeilla. Uuteainepitoisuus on annettu prosentteina puun kuiva-aineesta /6/.

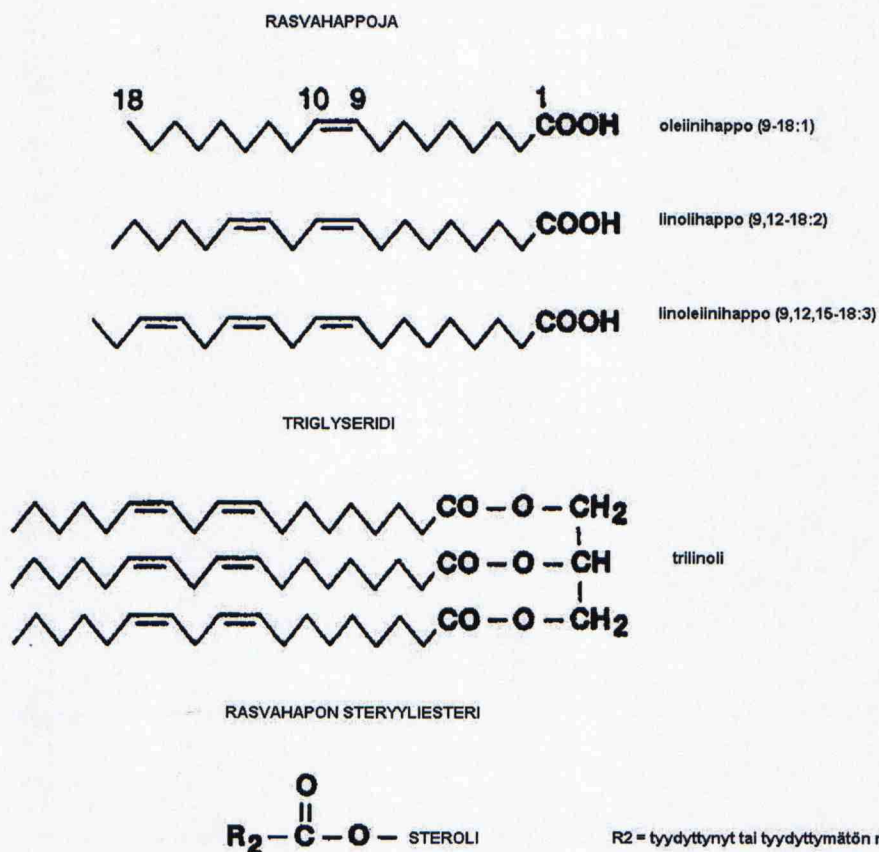
Figure 2. The average amount and composition of the diethyl ether soluble wood resin in different wood species. The amount of wood resin is given in percentages of dry wood /6/.

### 2.2.1 Rasvat ja rasvahapot

Rasvat ja rasvahapot käsittävät tyydyttyneitä ja tyydyttymättömiä alifaattisia monokarbonsyylisäapoja sekä niiden estereitä glyserolin kanssa /7/. Lehtipuilla rasvahapot ovat useimmiten tyydyttymättömiä C<sub>18</sub>-happoja, joista yleisimpiä ovat öljy-, linoli- ja linoleenihapot /6/. Kemiallisesti stabiilimpia tyydyttyneitä rasvahappoja on yleensä hyvin vähän /6/. Useimmat havupuiden rasvahapot ovat samoja kuin lehtipuilla /6/.

Suurin osa rasvahapoista on estereinä ja vapaita happoja esiintyy puussa hyvin vähän /2/. Glyserolin rasvahappoesterit muodostavat parenkyymisolujen pihkan pääaineen sekä havu- että lehtipuilla /1, 2/. Kuvassa 3 on esitetty lehtipuiden yleisimmät rasvahapot sekä triglyseridi ja rasvahapon steryyliesteri.





Kuva 3. Lehtipuun yleisimmät rasvahapot: oleiini-, linoli- ja linoleiinihappo. Linolihapon muodostama triglyseridi ja rasvahapon steryyliesteri. /6/

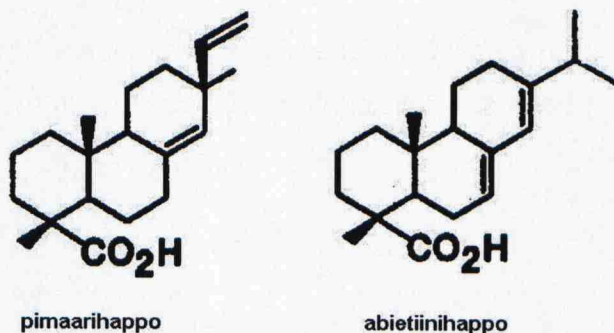
Figure 3. The most common fatty acids in birch: oleic-, linoleic- and linolenic acid. Triglyceride formed by linoleic acid and fatty acid ester with a sterol. / 6/

## 2.2.2 Terpenoidit

Terpeenit muodostuvat isopreeniyksiköistä ja ne jakautuvat isopreeniyksiköiden lukumäärän mukaisesti mono-, seskvi-, di- ja tri-terpeeneihin /1, 7/. Havupuut sisältävät pääasiassa mono-, seskvi- ja diterpeenejä /2/. Lehtipuut puolestaan sisältävät pääasiallisesti ylempiä terpeenejä ja niiden johdoksia kuten steroleja ja polyprenoleja /2/.

Terpenoidit ja polyprenoidit ovat terpeenien johdoksia sisältäen jonkin happea sisältävän funktionaalisen ryhmän kuten karboksyyli- tai hydroksyyli-ryhmän /1, 2/.

Yleisimmät hartsihapot ovat diterpenoideja sisältäen karboksyylihapporyhmän /2/. Hartsihappoja esiintyy lähinnä havupuiden tiehytipihkassa /2/. Hartsihapoilla on sekä lipofiilisiä että hydrofiilisiä ominaisuuksia /2/. Lipofiiliset ominaisuudet johtuvat hiiliketjusta ja hydrofiilisyys puolestaan karboksyyliiryhmästä. Havupuissa esiintyvät hartsihapot jakautuvat pääasiassa pimaari- ja abietiinihappoihin (Kuva 4) /2/.



Kuva 4. Pimaari- ja abietiinihapon rakenteet /6/.

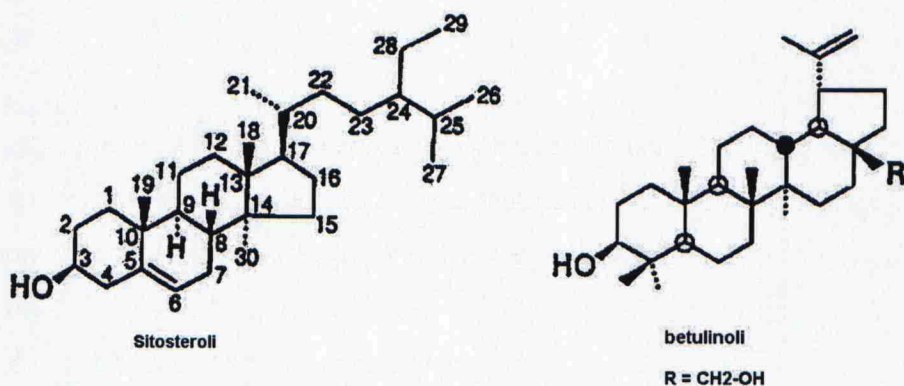
Figure 4. The structures of pimaric- and abietic acid /6/.

### 2.2.3 Steryyliesterit ja sterolit

Lehtipuilla yleisiä ovat triterpenoidit, joita tosin esiintyy myös havupuilla /2/. Nämä voidaan jakaa triterpenoideihin ja steroleihin /1/. Ne ovat rakenteeltaan hyvin samanlaisia ja erona on vain triterpenoidien metyyliiryhmä  $C_4$ -hiilessä /1, 2/. Triterpenoidit ja sterolit muodostuvat tetrasyklisestä rengasrakenteesta /7/. Ne sisältävät hydroksyyliiryhmän  $C_3$ -asemassa ja sivuketjun  $C_{17}$ -asemassa /2, 7/. Sekä triterpenoidit että sterolit ovat yleisiä lehtipuilla ja aiheuttavat huonon liukoisuutensa vuoksi pihkaongelmia /2/.

Esimerkki sterolista on  $\beta$ -sitosteroli ja triterpenoidista betulinoli (Kuva 5) /2/. Sitosteroli on yleisin steroli sekä havu- että lehtipuilla /1, 6/. Triterpenoidit ja sterolit esiintyvät useimmiten rasvahappoestereinä tai glukosideina, mutta myös vapaina yhdisteinä /1, 7/. Koivu sisältää lisäksi betulaprenoleja, jotka ovat polyterpeenien johdannaisia ja esiintyvät myös rasvahappoestereinä /1, 2, 6/.





Kuva 5. Sitosterolin ja betulinolin rakenteet /7/.

Figure 5. The structures of sitosterol and betulinol /7/.

Triterpenoidit betulinoli ja lupeoli muodostavat koivun kuoren uutteesta pääosan. Kuoren valkoinen väri on peräisin kiteisestä betulinolista. Betulinolipitoisuus koivun ulkokuoressa on noin 15–30 % kuivapainosta. Betulinolia esiintyy ainoastaan kuoressa. /6/

## 2.2.4 Vahat ja niiden esterit

Rasvahappojen estereitä jonkun muun alkoholin kuin glyserolin kanssa kutsutaan vahoiksi /2/. Eräiden määritelmien mukaan tähän ryhmään luetaan kuuluviksi myös pitkäketjuisia alkoholeja ja niiden estereitä sekä alkaaneja ja muita lineaarisia hiilivetyjä. Puun uutteesta vahat muodostavat vain pienen osan, mutta ne ovat kuitenkin tärkeitä komponentteja neulasissa, lehdissä ja kuoressa. /7/

## 2.2.5 Saippuoituvat ja saippuoitumattomat uuteaineet

Uutteen komponentit jaetaan saippuoituviin ja saippuoitumattomiin. Saippuoituvat komponentit sisältävät orgaanisen happoryhmän, joka voi muodostaa saippuoita mm. Na<sup>+</sup>- ja Ca<sup>2+</sup>-ioneiden kanssa alkalisisissä olosuhteissa. Saippuoituvia komponentteja ovat glyseridit, steryyli- ja triterpenyyliesterit sekä vapaat rasva- ja hartsihapot. Saippuoitumattomia ovat puolestaan neutraalit komponentit sekä esterihydrolyysissä vapautuneet komponentit. Näihin kuuluvat hiilivedyt, rasva-alkoholit, sterolit ja triterpenyylialkoholit. /7/

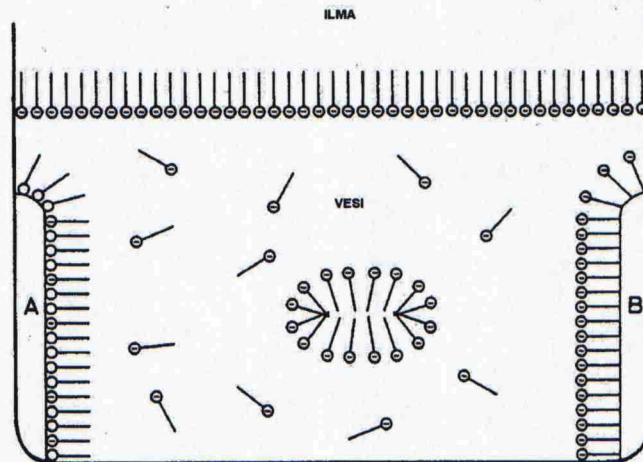
### 3 PINTA-AKTIIVISET AINEET SELLUNVALMISTUKSESSA

#### 3.1 *Pinta-aktiiviset aineet*

Amfifiilisella molekyylillä on polaariton hydrofobinen osa, joka liukenee heikosti veteen mutta voimakkaasti hiilivetyihin, sekä polaarinen hydrofiilinen osa, joka liukenee voimakkaasti veteen, mutta heikosti hiilivetyihin. Usein tämä tarkoittaa, että hydrofobisella hiilivetyketjulla on ioninen pääteryhmä, joka on hydrofiilinen. Pinta-aktiivisella aineella pääteryhmä voi olla anioninen, kationinen, kahtaisioninen tai nonioninen /8/. Pinta-aktiiviset aineet pyrkivät kerääntymään ilma-vesi- tai ilma-hiilivetyrajapinnalle, jolloin ne alentavat pintajännitystä kahden faasin rajapinnalla. /8, 9/

On todettu, että pinta-aktiivista ainetta sisältävän liuoksen ominaisuudet muuttuvat merkittävästi tietyssä konsentraatiossa /8/. Pinta-aktiivinen aine kerääntyy faasien rajapintaan, kunnes saavutetaan rajakonsentraatio. Tämän jälkeen pinta-aktiivinen aine muodostaa aggregaatteja, joita kutsutaan miselleiksi. Kriittisen misellien muodostuskonsentraation (cmc) jälkeen lisätystä pinta-aktiivisesta aineesta suurin osa muodostaa liuoksessa misellejä /8/. Monomeerien määrä faasien rajapinnalla pysyy siis tämän jälkeen vakiona. Misellien muodostumisen aiheuttaa hydrofobinen efekti /8/. Misellien muodostuessa hiilivetyjen ja veden rajapinta pienenee huomattavasti monomeereihin nähden. Useimmissa teknisissä sovellutuksissa liuokset sisältävät useampia amfifiilisiä molekyylejä, jotka muodostavat sekamisellejä /9/. Kuvassa 6 on esitetty pinta-aktiivisen aineen kerääntyminen ilmanesterajapinnalle sekä misellin muodostuminen. Lisäksi kuvassa nähdään pinta-aktiivisen aineen adsorboituminen hydrofobiselle ja hydrofiiliselle pinnalle.





Kuva 6. Misellien muodostuminen sekä pinta-aktiivisen aineen adsorboituminen hydrofiiliselle (A) ja hydrofobiselle (B) pinnalle /10/.

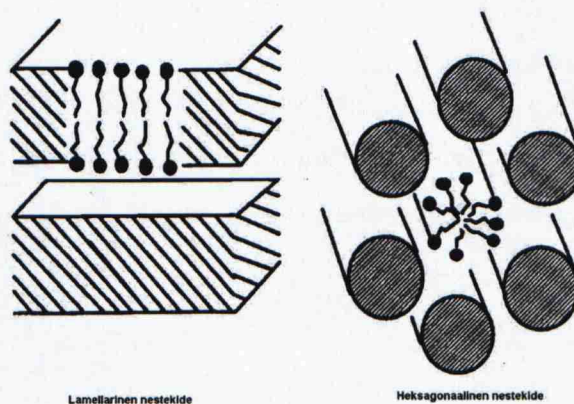
Figure 6. Micelle formation and adsorption of a surface active agent on a hydrophilic (A) and hydrophobic (B) surfaces /10/.

Misellien muodostumista vastustaa hydrofiilisten pääteryhmien välinen repulsio /9/. Ionisilla amfiifiileillä tätä repulsiota voidaan pienentää lisäämällä liuokseen elektrolyyttiä tai nonionisia amfiifiilejä kuten orgaanisia happoja tai alkoholeja. Misellien muodostumiseen vaikuttavat siis hydrofobinen efekti ja pääteryhmien välinen repulsio. Cmc:ta laskevat korkea hydrofobisuus (pitkä hiilivetyketju tai korkea tyydyttyneiden sidosten osuus ketjussa), matala lämpötila (joka heikentää hiilivedyn liukoisuutta veteen), korkea ionivahvuus sekä suuri määrä hydrofobisia alkoholeja tai muita hieman polaarisia amfiifiilejä liuoksessa /8, 9/.

Amfiifiilisen molekyylin pituus, määrittelee misellin koon /9/. Misellin muoto voi olla pyöreä, sauvamainen tai levymäinen /9/. Muotoon vaikuttavat myös muut hiilivetyrakenteet liuoksessa sekä ionisten misellien tapauksessa myös elektrolyytit. Misellit sisältävät 60–100 pinta-aktiivista molekyyliä. Ne voivat myös muodostaa suurempia aggregaatteja, jotka ovat usein sylinterin muotoisia. /11/

Nestekiteet tai nestekidefaasit ovat suuria pinta-aktiivisten aineiden muodostamia rakenteita, jotka erottuvat kylläisestä miselliliuoksesta tietyissä olosuhteissa /12/. Nestekide on erillinen faasi, joka on tasapainossa pinta-aktiivisen aineen miselli- tai

molekyyliliuoksen kanssa. Nestekiteellä on erilaisia muotoja. Se voi olla esimerkiksi lamellaarinen tai heksagonaalinen (Kuva 7). Lamellaarinen nestekide muodostuu levyistä ja heksagonaalinen sauvoista. /9/



Kuva 7. Lamellaarinen ja heksagonaalinen nestekidefaasi /9/.

Figure 7. Lamellar and hexagonal liquid crystalline phase /9/.

### 3.2 Solubilisaatio

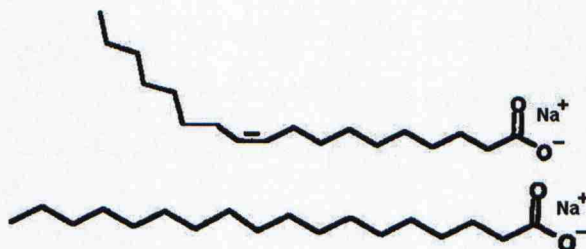
Miselleillä on kyky liuottaa polaarittomia yhdisteitä vesiliuokseen solubilisoimalla ne misellirakenteeseen /8/. Tällaisia yhdisteitä kutsutaan solubilisaateiksi. Solubilisaatio on merkittävää sellun valmistuksessa ja pesussa, sillä keitossa muodostuneiden rasva- ja hartsihapposaippuoiden muodostamat misellit solubilisoivat neutraaleja vaikeasti liukoisia yhdisteitä /8, 9, 11/. Myös polaariset yhdisteet kuten alkoholit ja sterolit voivat solubilisoitua miselleihin /9/. Ne solubilisoituvat misellin pintaan.

### 3.3 Rasva- ja hartsihapposaippuat

Tutkittaessa misellien muodostumista sulfaattikeitossa käytetään rasvahapposaippuoiden mallinnuksessa natriumoleaattia ja hartsihapposaippuille natriumabietaattia. Palonen et. al osoittivat kokeissaan, että natriumoleaatti (RH) sekä natriumabietaatti (HH) muodostavat misellejä /13/. Liuenneet hapot muodostavat saippuota metalli-ioneiden kanssa (Kuva 8). Muodostuneet saippuat



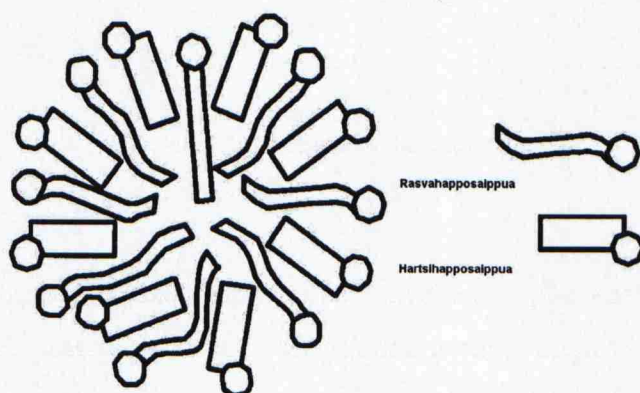
muodostavat misellejä, jotka voivat olosuhteiden muuttuessa saostua metallisuoloina tai nestekiteinä. Puun neutraaliaineet ovat hyvin niukkaliukoisia veteen, mutta ne voivat solubilisoitua saippuoiden muodostamiin miselleihin ja nestekiteisiin /8, 9, 11/. Myös polysakkaridit voivat stabiloida neutraaliaineita liuoksessa. /9/



Kuva 8. Rasvahapon Na-saippua /8/.

Figure 8. Na-soap of fatty acid /8/.

Rasva- ja hartsihapposaippuat muodostavat misellejä myös keskenään (Kuva 9). Sekamisellien vesi-hiilivetykontakti on huomattavasti pienempi kuin puhtailla miselleillä, sillä hartsihapposaippuat ovat paljon rasvahapposaippuista lyhyempiä /9/. Ne muodostavat täten yhdessä hyvin tiiviin misellin. Palonen et al. totesivat sekamisellien liukoisuuden paremmaksi kuin kummankaan komponentin yksinään /13/. Toisen komponentin lisääminen parantaa siis toisen liukoisuutta. Tämäkin todistaa näiden muodostavan stabiileja sekamisellejä.



Kuva 9. Rasva- ja hartsihapposaippuoiden muodostama sekamiselli /9/.

Figure 9. Micelle of fatty and rosin acid soaps /9/.

Rasva- ja hartsihappojen liukoisuus ja täten myös solubilisointikyky riippuvat pH:sta, lämpötilasta ja ionivahvuudesta. Myös muut ionit, jotka voivat reagoida happojen karboksylaattiryhmien kanssa, vaikuttavat liukoisuuteen /8/. Rasvahappojen liukoisuus laskee kun rasvahappoketjun pituus kasvaa. Tyydyttyneet C<sub>18</sub>-rasvahapot, jotka ovat yleisimpiä puun pihkassa, ovat niukkaliukoisempia kuin hartsihapot. Hapettuneet rasvahapot, jotka sisältävät hydroksyyli-ryhmiä, ovat tyydyttyneitä rasvahappoja liukoisempia. Kloorautuneet yhdisteet liukenevat heikosti alkaliin liuoksiin. Tyydyttymättömät rasvahapot ovat liukoisempia kuin tyydyttyneet. /14/

### 3.3.1 Lämpötila ja pH

Rasva- ja hartsihapposaippuoiden liukoisuus riippuu voimakkaasti lämpötilasta. Liukoisuus kasvaa merkittävästi Krafft-lämpötilan yläpuolella. Krafft-lämpötila merkitsee lämpötilaa, jossa misellien muodostuminen alkaa. Tyydyttymättömien saippuoiden Krafft-lämpötilat ovat yleensä melko matalia, mutta tyydyttyneille pitkäketjuisille saippuilla ne voivat olla valkaisuainelinjan lämpötiloja korkeampia. Krafft-lämpötila uutteen rasvahapoille on välillä 32–77 °C /15/. /9/

Rasvahapposaippuoiden on todettu muodostavan lamellaarisia nestekidefaaseja 100 °C lämpötilassa korkeassa ionivahvuudessa. Nestekidefaaseja voi esiintyä vielä 280 °C:ssa. Kun saippuapitoisuudet ovat alhaisia, on sekamisellien saostuminen nestekiteinä voimakkaasti riippuvaista pH:sta. Alennettaessa rasvahapposaippualliuoksen pH:ta, muodostuu rasvahappoja. Tämä voi johtaa nestekidefaasin muodostumiseen hyvinkin alhaisilla saippua- ja happokonsentraatioilla ja usein alle puhtaan saippuan cmc:n. Alhaisilla saippuakonsentraatioilla pH:n tulee olla korkeampi kuin 9,5–10, jottei saostumista nestekiteinä tapahtuisi. Tämä on tärkeää ottaa huomioon sellun pesussa. /9/



### 3.3.2 Ionivahvuus ja saippuakonsentraatio

Cmc:n on todettu pienenevän kasvatettaessa NaCl konsentraatiota sekä puhtailla että sekamiselleillä (Taulukko 1) /13/. Sekamisellien on todettu olevan kuitenkin stabiilimpia korkeissakin suolakonsentraatioissa /8/. Tämä johtuu siitä, etteivät ne muodosta yhtä helposti nestekidefaaseja kuin puhdas natriumoleaatti (RH). Suolan lisääminen vähentää elektrostaattisia vuorovaikutuksia natriumoleaattimisellien (RH) välillä ja siksi sen liukoisuus kasvaa tiettyyn rajaan saakka kasvatettaessa suolapitoisuutta /12/. Saavutettaessa tämä rajakonsentraatio, suolapitoisuus on vähentänyt elektrostaattista repulsiota niin paljon, että muodostuu lamellaarinen faasi misellirakenteen sijaan /12/.

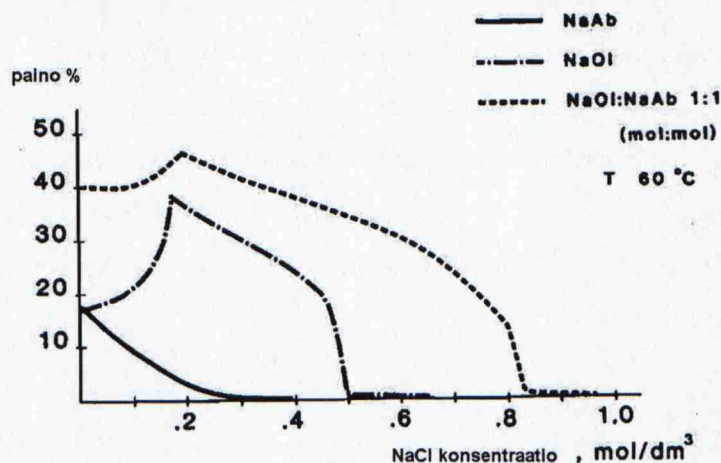
Taulukko 1. Cmc:n muuttuminen NaCl pitoisuuden kasvaessa 60 °C lämpötilassa /13/.

Table 1. Cmc in different NaCl concentrations at 60 °C /13/.

NaCl (M)	NaOl (M)	NaAb (M)	NaOl:NaAb 1:1 (M)
0	0,48	10	1,0
0,25	0,035	2,9	0,058
0,75	liukenematon	liukenematon	0,028

Krafft-lämpötilan yläpuolella ionivahvuus ja veden aktiivisuus määrittelevät liukoisuuden. Kuvassa 10 nähdään, että NaCl konsentraation ollessa nolla, sekä natriumoleaatin (RH) että natriumabietaatin (HH) liukoisuus on 18 %. 1:1 sekoituksella liukoisuus on 40 %. Yli 18 % pitoisuudessa natriumoleaatti (RH) saostuu heksagonaalisen nestekidefaasin /12/. Kun ylitetään 50 % pitoisuus, se saostuu lamellaarisena faasina. Natriumabietaatti (HH) puolestaan saostuu aina lamellaarisena nestekidefaasina liukoisuuskonsentraation ylittyessä /12/. Natriumabietaatin (HH) liukoisuus laskee voimakkaasti NaCl konsentraation kasvaessa. Kun suolakonsentraatio on 0,3 M on natriumabietaatin (HH) liukoisuus alle cmc:n /12/. Seoksen liukoisuus on aina korkeampi kuin kummankaan saippuan erikseen. Suolan lisäys pienentää natriumoleaatin (RH) ionisten pääteryhmien repulsiota, jolloin misellien muodostus kasvaa ja cmc laskee /11/. Tällöin kuitenkin voimistuu myös nestekidefaasin muodostuminen ja solubilisaatio heikkenee. Natriumabietaattimisellien (HH) muodostumiseen suolalla ei ole juuri vaikutusta,

johtuen sen heikommasta taipumuksesta muodostaa misellejä /11/. Veden aktiivisuus vaikuttaa kuitenkin ionivahvuuttakin voimakkaammin liukoisuuteen. Esimerkiksi vaihtamalla NaCl Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:ksi pysyvät saippuat liukoisine huomattavasti korkeammissa Na-pitoisuuksissa /9/. /13/



Kuva 10. NaCl pitoisuuden vaikutus natriumabietaatin, natriumoleaatin ja niiden 1:1 seoksen liukoisuuksiin 60 °C lämpötilassa /13/.

Figure 10. The influence of NaCl concentration on the solubility of NaAb, NaOl and NaAb/NaOl (molar ratio 1:1) at 60 °C /13/.

Alhainen cmc parantaa uuteaineiden poistumista keitossa ja pesussa, sillä se edistää neutraaliaineiden solubilisaatiota. Korkea ionivahvuus laskee merkittävästi rasva- ja hartsihapposaippuoiden cmc:tä. Ionivahvuuden kasvaessa misellin koko yleensä kasvaa sauvamaisen rakenteen muodostumisen johdosta /9, 11/. Näin käy myös natriumoleaattimisellille (RH). Naoleaattimisellin (RH) kokoon vaikuttaa myös merkittävästi saippuakonsentraatio. Esimerkiksi 0,2 M NaCl natriumoleaattimisellin (RH) säde on 25 nm alhaisessa saippuakonsentraatiossa, mutta 7,5 % konsentraatiossa säde on 6-7 nm. Natriumabietaattimiselliin (HH) ei ionivahvuus eikä saippuakonsentraatio juurikaan vaikuta. Tästä voidaan päätellä, ettei Na-abietaatti (HH) muodosta sauvamaista rakennetta. Natriumabietaattimisellin (HH) säde on noin 2 nm. Sekamisellin (1:1) kokoon ei vaikuta saippuakonsentraatio NaCl konsentraation ollessa 0,1–0,5 M. NaCl konsentraation muutos kasvattaa misellin säteen kuitenkin 3 nm:stä 5 nm:iin. Korkeammissa NaCl konsentraatioissa myös saippuakonsentraatio vaikuttaa misellin kokoon. /9/



Nostettaessa saippuakonsentraatiota, muiden vaikuttavien hiilivetyjen konsentraatiota tai elektrolyyttikonsentraatiota, muodostuu nestekidefaasi, joka saostuu miselliliuoksesta. Alhaisilla ionivahvuuksilla rasvahapposaippuoiden muodostamat misellit ja sekamisellit saostuvat heksagonaalisina nestekidefaaseina. Korkeissa ionivahvuuksissa ne saostuvat lamellaarisina nestekidefaaseina. Hartsihapposaippuat saostuvat aina lamellaarisina. Näin tapahtuu yleensä sellun pesussa. /9/

### 3.3.3 Sulfaattisellun valmistuksessa

Alhaisessa ionivahvuudessa sekamisellien cmc 150 °C lämpötilassa on noin 3 g/l. Tämä pitoisuus saavutetaan yleensä keiton loppuvaiheessa. Kuitenkin keittolipeän ionivahvuus on huomattavan korkea ja sen vuoksi cmc alhaisempi. Normaleissa keitto-olosuhteissa ollaan siis yleensä cmc:n yläpuolella. Mustalipeän ionivahvuus on luokkaa 1,5–2,1 M. /16/

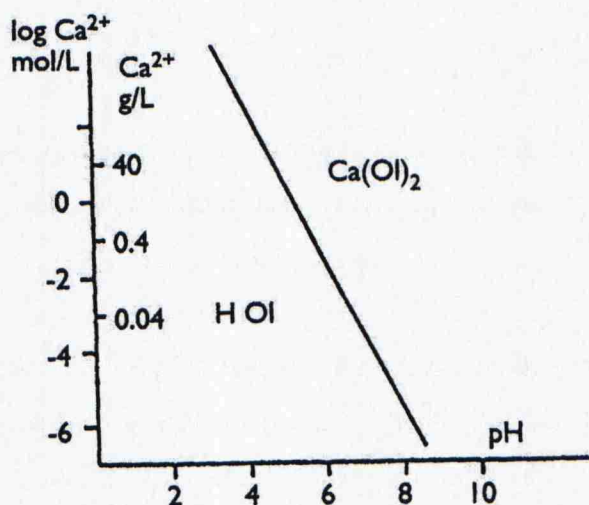
Keitossa korkeassa lämpötilassa, pH:ssa ja ionivahvuudessa rasva- ja hartsihapposaippuat muodostavat nestekidefaaseja /9/. Ionivahvuuden laskiessa keiton edetessä, nestekiteet liukenevat ja muodostavat misellejä. Heti keiton jälkeen lämpötilan laskettua uutteen liukoisuus lipeään on vielä alhainen, sillä ionivahvuus on edelleen korkea /17/. Jatkuvatoimisessa keittimessä nestekiteiden liukenemista voidaankin edistää alentamalla syrjäytyssuodoksen ionivahvuutta. /16/

Happivaiheen jälkeen suurin osa uutteesta on jälleen liukoisessa muodossa /17/. Lajittamalla ionivahvuus laskee tasolle 0,5–1,0 M /16/. Tällöin ratkaisevaksi tekijäksi muodostuu pH. pH:n tulee olla korkeampi kuin 9,5–10, jottei saostumista nestekiteenä tapahdu /9/. Valkaisun happamissa vaiheissa rasva- ja hartsihapot eivät ole enää ionisoituneessa muodossa, eivätkä siis muodosta misellejä. Valkaistussa sellussa suurin osa liuenneesta uutteesta on peseytynyt pois ja loput on saostuneena kuituihin /17/.

### 3.3.4 Ca-saippuat

Rasvahappo- ja hartsihappoanionit voivat muodostaa saippuoita myös  $\text{Ca}^{2+}$ -ioneiden kanssa. Vapaat happoanionit adsorboituvat kalsiumkarbonaatin pinnalle ja reagoivat kalsiumin kanssa muodostaen tahmeita Ca-saippuoita. /18/

Puu sisältää kalsiumia noin 0,8 g/kg /14, 16/. Kalsiumia on täten aina läsnä riittävästi sitomaan uutteen rasva- ja hartsihappoja. Ca-saippuoiden liukoisuus kasvaa lämpötilan noustessa kuten vapaillakin rasva- ja hartsihapoilla. Ca-saippuoiden muodostuminen on voimakasta korkeassa pH:ssa. Kuvassa 11 nähdään Ca-saippuoiden muodostumisen riippuvuus pH:sta ja Ca-konsentraatiosta kiinteässä faasissa /14/.



Kuva 11. Raja kiinteän oleiinihappofaasin ja kalsiumdioleaatin välillä eri pH:ssa ja  $\text{Ca}^{2+}$ -konsentraatioissa lämpötilassa 25 °C /14/.

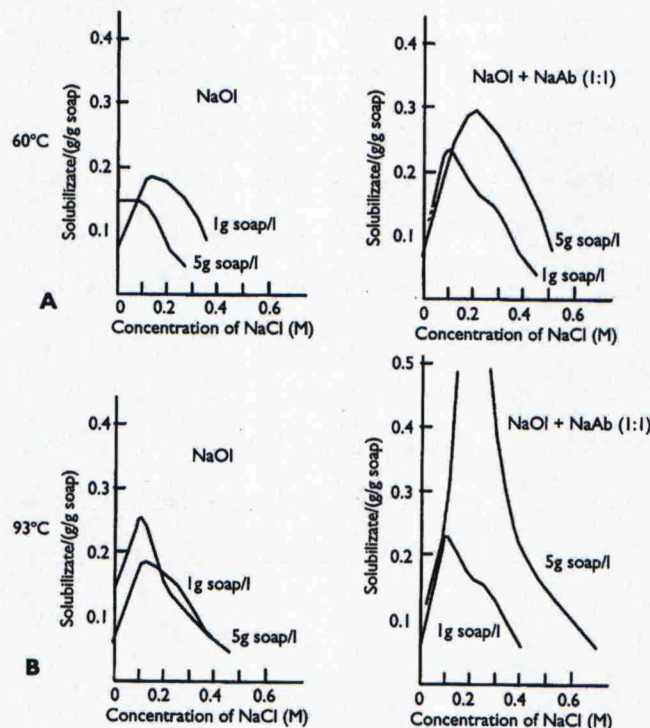
Figure 11. The borderline between the solid phase of oleic acid and calcium di-oleate for varying pH and  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations at 25 °C /14/.

Kalsium voi sitoutua myös selluloosan tai sulfaattiligniinin karboksylaattiryhmiin /14/. Yksi gramma sulfaattiligniiniä voi sitoa itseensä 50 mg kalsiumia pH:ssa 11,5 /9/. Kuitenkin pH:ssa 9,5 ligniini voi sitoa vain puolet tästä. Ca-saippuat voivat jossain määrin myös solubilisoida miselleihin ja nestekiteisiin /9/. Keiton jälkeen korkeassa pH:ssa  $\text{Ca}^{2+}$ -ionit ovat sitoutuneina kuituihin /16/. pH:n ja ligniinipitoisuuden laskiessa pesun edetessä, ne vapautuvat vähitellen /16/.



### 3.3.5 Neutraaliaineen solubilisaatio

Rasva- ja hartsihappojen solubilisointikyky riippuu pH:sta, lämpötilasta ja ionivahvuudesta sekä saippuakonsentraatiosta /8, 9, 4/. Keitossa ja myös pesuvaiheissa hyvin tärkeä tekijä on myös rasvahappojen suhde hartsihappoihin /9, 13/. Kuvassa 12 on esitetty lämpötilan, saippuapitoisuuden ja ionivahvuuden vaikutukset solubilisaatioon. Kuvasta voidaan havaita, että sekamisellit solubilisoiivat neutraaliainetta tehokkaammin kuin puhdas natriumoleaattimiselli (RH). Sekamisellit toimivat myös korkeammissa ionivahvuuksissa. Maksimi solubilisaatio saavutetaan NaCl konsentraation ollessa välillä 0,1–0,7 M. Ionivahvuuden kasvaessa misellit saostuvat nestekiteinä, jolloin solubilisaatio puolestaan heikkenee. Saippuapitoisuuden nostaminen parantaa useimmiten solubilisaatioita, sillä tällöin misellien määrä kasvaa. Lämpötilan nostaminen 60 °C:sta 90 °C:een edistää myös solubilisaatiota merkittävästi. /19/



Kuva 12. Neutraaliaineen solubilisaatio natriumoleaatti- ja natriumoleaatti/natriumabietaatti liuokseen NaCl konsentraation funktiona. A: pH 10, lämpötila 60 °C. B: pH 10, lämpötila 93 °C. /19/

Figure 12. Solubilization of model neutral component in sodium oleate and mixed sodiumoleate/abietate solution as a function of the NaCl concentration. A: pH 10, temperature 60 °C. B: pH 10, temperature 93 °C. /19/

Sekamiselleillä on todettu olevan myös parempi kyky solubilisoida Ca-saippuaita /13/. 5 % saippuaseoksessa voidaan  $\text{Ca}^{2+}$ -konsentraatio nostaa tasolle 4 mM ennen kuin saippua alkaa saostua. Puhtaalle natriumoleaatille (RH) vastaava luku on 1,4 mM ja natriumabietaatille (HH) 0,9 mM. Paras solubilisaatio saavutetaan kun rasvahappojen suhde hartsihappoihin on välillä 1-2 /13/. Tällöin misellit saavuttavat myös parhaan stabiiliteetin suolakonsentraation muutoksia vastaan.

Tuula Lehtimaa on todennut, että betulinolin solubilisoituminen loppuu kun sen pitoisuus on 0,28 p- % saippuoituvista yhdisteistä /20/. Betulinolin solubilisoituminen on siis erittäin heikkoa ja siksi sen poistaminen olisi tärkeää suorittaa jo kuorimolla.



## 4 UUTEAINEHALLINTA

### KOIVUSULFAATTITEHTAALLA

Uuteainehallinta koivusulfaatin valmistuksessa on monimutkainen prosessi, jossa vaaditaan kaikkien eri yksikköoperaatioiden tarkkailua ja yhteistyötä. Tärkeimmät kontrollikohdat pihkanhallinnassa ovat /21/ :

- Puun varastointi ja kuorinta
- Valkolipeän selkeytys
- Pihkanhallinta-aineiden käyttö sellutehtaalla
- Massan pesu ja vaahdonestoaineiden käyttö tarvittaessa
- Prosessiolosuhteet

Pääasiallisia uuteaineiden aiheuttamia ongelmia koivusulfaatin valmistuksessa ovat /22/:

- Vaahtoaminen, joka useimmiten aiheutuu pihkan saippuajohdannaisista
- Saostumat, jotka useimmiten aiheutuvat pihkan Ca-saippuoista, estereistä, hiilivedyistä ja vaahdonestoaineista
- Roskat, jotka syntyvät saostumien irrotessa prosessiin
- Laskenut lujuus ja paperin kitka, jotka aiheutuvat uutepitoisuudesta
- Haju- ja makuhaitat, jotka syntyvät tyydyttymättömien rasvahappojen hapettuessa

#### 4.1 Varastointi

Puun varastointi alentaa uuteaineiden määrää ja muuttaa uutteen koostumusta /1/. Samalla kuitenkin menetetään arvokkaita sivutuotteita kuten mäntyöljyä sekä saippuoituvia komponentteja, mikä heikentää pihkan poistumista massasta /23, 24/. Tästä syystä havupuut ja monet lehtipuut pyritään käyttämään mahdollisimman tuoreina. Korkean uutepitoisuuden omaavilla lehtipuilla, kuten koivulla ja haavalla, toteutetaan kuitenkin päinvastaista käytäntöä /24/. Lehtipuilla saippuoitumattoman

jakeen suhde saippuoituvaan on korkea ja siksi on edullista alentaa uutteen määrää varastoimalla. Suositeltu varastointiaika koivulle ja haavalle runkopuuna on kuusi kuukautta ja hakkeena kuusi viikkoa /24/. Suositeltua pidempi varastointi voi puolestaan aiheuttaa ongelmia mikrobiologisten reaktioiden sekä glyseridien ja rasvahappojen polymerisoitumisen vuoksi /24/. Kolmen kuukauden hakekasavarastoinnin on todettu alentavan koivun uutepitoisuutta talvellakin 35–40% /25/. Uutteen aleneminen on myös havaittavissa ruskeassa massassa, mutta lopputuotteen uutepitoisuudessa ei ole yleensä nähtävissä samaa muutosta. Myös polysakkaridit voivat pilkkoutua jossain määrin varastoinnin aikana, mikä alentaa massan saantoa /1/.

Varastoinnin aikana tapahtuu ilman vaikutuksesta auto-oksidaatioreaktioita, jolloin reaktiokykyisen hiili-hiili kaksoissidoksen sisältävät yhdisteet, kuten monityydyttymättömät rasvahapot, muodostavat konjugoituneita rakenteita /1, 26/. Siirtymämetallit ja valo edistävät näitä reaktioita /1/. Rasvahappoesterit hajoavat vapaiksi rasvahapoiksi ja glyseroliksi varastoinnin aikana joko veden tai entsyymien katalysoimana /1, 3, 7/. Jos puuta ei varastoida, sisältää pihka näin ollen runsaasti triglyseridejä /26/. Saippuoitumattomat vahat hydrolysoituvat ja osa hydrolyysituotteista palaa hiilidioksidiksi ja vedeksi metabolisten reaktioiden kautta /26/.

Varastoinnissa tapahtuvat reaktiot riippuvat varastointiolosuhteista, kuten puun olomuodosta (runkopuu, hake), ilman ja veden läsnäolosta sekä lämpötilasta. Tästä johtuen varastoinnin hyödyt ovat myös kiinteästi sidoksissa varastointiolosuhteisiin. /1, 3/

## **4.2 Kuorinta**

Puun kuori sisältää runsaasti uuteaineita, varsinkin koivulla, haavalla ja joillakin trooppisilla havupuilla /24/. Koivulla ja haavalla uutepitoisuus kuoressa on jopa kymmenen kertaa suurempi kuin rungossa /16/. 30 % koivun ulkokuoresta koostuu triterpeeneistä, betulinolista ja muista saippuoitumattomista yhdisteistä /16, 26/. Juuri



nämä yhdisteet aiheuttavat merkittäviä pihkaongelmia jatkokäsittelyvaiheissa. Tämän vuoksi tehokas kuorinta on tärkeää paitsi roskatason myös uuteainetason kannalta /24/. Kuorinnan merkitys korostuu myös talvella, jolloin kuoren irtoaminen jäätyneistä puista on heikkoa, etenkin käytettäessä rumpukuorintaa /16/. Kuorinta heikentyy myös, jos puu on päässyt kuivumaan varastoinnin aikana /16/. Kuoren mukana massaan tulee lisäksi metalli-ioneja /16/. Kuori voi sisältää jopa viidestä kymmeneen kertaa suuremman määrän kalsiumia ja magnesiumia kuin runko.

### **4.3 Sulfaattikeitto**

#### **4.3.1 Uuteaineiden reaktiot keitossa**

Sulfaattikeitossa osa koivun uuteaineista liukenee, osa dispergoituu keittolipeään, osa jää suuremmiksi agglomeraateiksi keittolipeään ja osa jää parenkkyymisolujen sisään. Lopputulos riippuu keitto-olosuhteista ja keiton suoritustavasta. /3/

Suurin osa uuteaineista muuttuu nestemäisiksi keittolämpötiloissa 135–150 °C. Betulinolin sulamispiste on kuitenkin 251 °C, jota ei missään keitto-olosuhteissa saavuteta. Seuraavat uuteaineiden pääreaktiot tapahtuvat keitossa. /16/

Vapaat rasva- ja hartsihapot → Na-saippuoiksi

Rasvat (pääasiassa di- ja triglyseridit) → Na-saippuoiksi ja glyseroliksi

Steryyliesterit → Na-saippuoiksi ja steroleiksi

Ensimmäisenä keitossa hydrolysoituvat varastoinnissa vapautuneet rasva- ja hartsihapot, jotka muodostavat saippuoita Na-ioneiden kanssa /2, 3, 8, 26, 27/. Näin ollen vapaat rasva- ja hartsihapot ovat keiton jälkeen mustalipeässä vesiliukoisina saippuoina eli pinta-aktiivisina aineina. Vapaiden happojen määrä on kuitenkin hyvin pieni. Lämpötilan noustessa uuteaineet alkavat sulaa ja poistua soluista. Glyserolin esterit alkavat saippuoitua ja vapautuneet rasvahapot muodostavat lisää saippuoita. Keiton aikana noin 2/3 koivun uutteen poistuu mustalipeään. Massaan jää vaikeasti poistettavia neutraaliaineita ja rasvahappoja, jotka ovat nyt lähinnä tyydyttyneitä. /3/

Muodostuneet saippuat helpottavat pihkan poistumista keitossa, solubilisoimalla heikkoliukoisia lipofiilisiä yhdisteitä ja dispergoimalla saippuoitumatonta uutetta sekä rasvapisaroihin pienemmiksi partikkeleiksi /2, 16/. Solubilisointia varten tarvitaan riittävä saippuapitoisuus sekä sopiva ionivahvuus /26/. Havupuilla saippuapitoisuus on riittävä neutraaliaineksen solubilisointiin /26/. Lehtipuilla, kuten koivulla, ei pitoisuus kuitenkaan ole riittävä vaikeasti saippuoituvien yhdisteiden solubilisointiin. Keiton alkuvaiheessa korkeissa lämpötiloissa ja korkeassa ionivahvuudessa misellejä on kuitenkin hyvin vähän ja suurin osa saippuoista on muodostanut nestekidefaasin /16/.

Triglyseridit ja betulaprenyyliesterit hydrolysoituvat keiton aikana täysin rasvahapposaippuoiksi, glyseroliksi ja betulaprenoleiksi /28/. Myös suurin osa steryyliestereistä hydrolysoituu /28/. Steryyliestereiden saippuoituminen on kuitenkin triglyseridejä hitaampaa /16/. Muiden alkoholien kuten triterpeenien ja rasva-alkoholien esterit eivät saippuoidu täydellisesti. Näistä estereistä 75 % jää reagoimatta. Tämä on eräs syy lehtipuiden suurempiin pihkaongelmiin, niiden sisältäessä havupuita enemmän saippuoitumattomia komponentteja. /26/

Sulfaattikeiton alkalisissa ja kuumissa olosuhteissa kaksoissidokset isomeroituvat helposti /26/. Useat tyydyttymättömät rasvahapot muuttuvat cis- muodosta trans-muotoon. Monityydyttymättömät rasvahapot puolestaan muodostavat konjugoituneita rakenteita /3, 26/. Rasvahappojen on todettu myös sulfidoituvan keiton aikana /3, 26/.

Rasvahapot liukenevat keittoliuokseen uutepallon pinnalta. Havupuilla uutteen liukenevat lähes täysin ensimmäisten minuuttien aikana, mutta lehtipuilla eivät kaikki uuteaineet liukene laisinkaan keiton aikana /27/. Pihkapallon pinta muuttuu keiton edetessä neutraaliainepitoisemmaksi, jolloin uutteen liukeneminen heikkenee. Uutteen liukenemista heikentää myös delignifioituminen, mikä aiheuttaa solujen seinien turpoamisen. Tällöin solun huokoset myös pienenevät ja myös uutteen poistuminen solujen sisältä estyy. /5/



Hemiselluloosien tiettyjen kemiallisten ryhmien hajoaminen keitossa tuottaa karbonaatti-ioneja, jotka reagoivat puun kalsiumionien kanssa muodostaen karbonaattipartikkeleita. Nämä partikkelit edistävät Ca-saippuoiden muodostumista, mikä aiheuttaa saostumaongelmia. /21/

#### 4.3.2 Keitto-olosuhteet

Mikäli saippuoituvien komponenttien suhde saippuoituviin on alle 3:1, on neutraaliaineen solubilisaatio rasva- ja hartsihappojen muodostamiin miselleihin heikkoa. Douek ja Allen ovat havainneet, että saippuoituvien komponenttien suhde saippuoitumattomiin on kuusella 2,6:1 ja haavalla 1,4:1 /29/. Pihkan poistumiseen vaikuttaa myös misellien diffuusionopeus. Diffuusionopeuteen puolestaan vaikuttaa mm. puun huokosten suuruus. Tämä on eräs syy koivumassan havumassaa suurempiin pihkaongelmiin. /26/

Kuten jo aiemmin on todettu, on rasva- ja hartsihapposaippuoiden muodostuminen altis muutoksille mm. varaustilassa, lämpötilassa, keittoajassa ja keittoliuoksen penetroitumisessa /23/. Rasva- ja hartsihappojen Na-saippuat ovat liukoisia alkalisissa olosuhteissa, mikäli ionivahvuus ja metalli-ionipitoisuus eivät ole liian korkeita saostamaan saippuota. Ionivahvuuteen keitossa vaikuttavat natriumhydroksidi ja natriumsuolat kuten karbonaatit, sulfidit ja sulfaatit. Korkea ionivahvuus alentaa ja korkea lämpötila nostaa kriittistä misellien muodostuskonsentraatiota. /16/

Korkea lämpötila edistää pihkan poistumista soluista, sillä sulamispisteen yläpuolella merkittävä osa pihkasta virtaa itsestään keittoliuokseen /26/. Keittolämpötilassa suurin osa uuteaineista on sulamispisteen yläpuolella. Korkean alkalisuuden on todettu myös parantavan uutteen peseytymistä /25/. Alhaisella alkalisuudella suurin muutos uutekomponenttijakaumassa keittämättömään puuhun nähden on triglyseridien väheneminen johtuen niiden hydrolyysistä keitossa. Suuremmalla alkalisuudella saadaan aikaan lisäksi steryyliestereiden hydrolyysi steroleiksi. Normaalilla alkalisuudella (kuusi 18 %, haapa 14 %) glyseridit saippuoituvat lähes

täydellisesti. Rasva- ja hartsihappojen määrä laskee verrattuna puun alkuperäisiin arvoihin ja steryyliesterit hydrolysoituvat lähes täydellisesti steroleiksi. Jotta glyseridit saippuoituisivat täysin, tulee mustalipeän jäännösalkalin olla suurempi kuin nolla. Jos jäännösalkali laskee nolleen, glyseridien saippuoituminen ei ole täydellistä ja neutraaliaineiden solubilisatio heikkenee merkittävästi. Riittävä jäännösalkalipitoisuus keiton lopussa edistää uutteen poistumista erityisesti haavalla ja kuusella /16/. Riittävä jäännösalkalipitoisuus on myös tärkeää steryyliestereiden hydrolyysille /16/. /29/

Pasi Ihatsu on todennut sekä laboratorio- että tehdaskokeissa, että alhainen kappa keiton ja happivaiheen jälkeen johtaa alhaiseen uutepitoisuuteen kuivauskoneella /30/. Uutepitoisuuden todettiin pienenevän keskimäärin 15 % kappayksikköä kohden, kun kappa keiton jälkeen oli välillä 16–19.

#### **4.4 Pesu**

Pesu on tärkeä osa valkaisua ja keittokemikaalien talteenottoa. Huono pesu aiheuttaa kustannuksia valkaisukemikaalien, menetettyjen keittokemikaalien ja suodosvesien käsittelykulujen muodossa. Toisaalta liian tehokas pesu aiheuttaa kuormitusta haihduttamolle ja voi rajoittaa tuotantoa. /31/

Pesu on yksi tärkeimmistä operaatioista myös pihkan hallinnassa /24/. Pesussa massasta poistetaan liukoisessa muodossa olevat saippuat, solubilisoituneet pihkapartikkelit miselleissä, dispergoitunut pihka, vaahdonestoaineet ja jossain määrin myös kalsiumkarbonaatti /23, 24/. Pesun tehokkuutta kuvataan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :n häviöllä. Häviöt ovat pienempiä lehtipuumassoilla verrattuna havupuumassoihin. Häviöiden mittana voidaan käyttää myös johtokykyä, joka korreloi melko hyvin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :n häviön kanssa ja on helppo mitata. Kemiaalliset olosuhteet ovat tärkeitä pesussa. Esimerkiksi pesuveden korkea ionivahvuus heikentää pihkanpoistoa. /24/

Pihkan liukoisuus paranee lämpötilan noustessa /22/. Ruskean massan pesun on todettu olevan tehokkainta uutteen poistumisen kannalta, kun käytetään



mahdollisimman korkeaa lämpötilaa ja pidetään pH yli kolmessa /15/. Syrjäytysesuksessa ei kuitenkaan voida poistaa juurikaan kuidun sisäistä pihkaa /22/. Kuitujen sisäistä pihkaa voidaan poistaa laimentamalla massaa riittävästi ja antamalla sille aikaa diffuuntoitua kuidusta /22/. Toinen vaihtoehto on puristaa massa korkeaan kuiva-ainepitoisuuteen esimerkiksi pesupuristimella. Mikäli pesua ei ole mahdollista tehostaa, on pihkanhallinta suoritettava käyttämällä dispergointiaineita /24/.

Bergelin ja Holmblom totesivat kokeissaan, että betulinoli poistuu massasta muita pihkakomponentteja huonommin pesun ja ECF-valkaisun aikana. Siitä poistuu vain noin 80 %. Sitosteroleista poistuu 98 % ja betulaprenoleista 99 %. Tyydyttyneistä rasvahapoista poistuu 93 % ja suurin osa tästä poistuu pesuvaiheissa. Tyydyttymättömistä rasvahapoista testattiin öljy- ja linolihappoja, jotka poistuivat täysin pesujen ja valkaisun aikana. /32/

#### **4.5 Valkaisu**

Valkaisun päätavoite on massan vaalentaminen, mutta valkaisussa poistetaan myös uutetta. Uutteenpoiston päämenetelmät valkaisussa ovat: a) uutteen desorptio ja dispergointi kuiduista ja sen jälkeen uutteen poisto pesuliuoksen mukana ja b) uutekomponenttien hapettaminen, jolloin muodostuu hydrofiilisempiä ja vesiliukoisempia komponentteja, jotka on helppo pestä pois /28/. Uute on valkaisussa hydrofobisina partikkeleina. Nämä partikkelit voivat olla dispergoituneina vesiliuokseen tai kiinnittyneinä kuituihin. ECF-valkaisun valkaisukemikaalit voivat reagoida vain tällaisten partikkeleiden pintojen kanssa, siksi suurin valkaisussa uutteenpoistoon vaikuttava tekijä on uutepartikkeleiden pinta-ala. /5, 33/

Happivaiheessa ei tapahdu juuri lainkaan uutekomponenttien hapettumista. Uutepitoisuus pysyykin happivaiheessa lähes muuttumattomana /33/. Happivaiheessa voi kuitenkin tapahtua uuteaineiden poistumista, joka aiheutuu uutteen dispergoituessa liuokseen alkalikäsittelyssä ja pesussa /33/. Betulinolin on todettu peseytyvän tässä vaiheessa paremmin kuin steroleiden. /28/

Ainoastaan elementaarinen kloori pystyy tunkeutumaan koivun ydinsädesolujen sisältämän uutteen sisälle ja reagoimaan koko uutteen kanssa /5/. Klooridioksidi ei pysty tunkeutumaan uutepartikkeleiden sisälle ja siksi se ei pysty hapettamaan uuteaineita yhtä tehokkaasti kuin kloori /5/. Klooridioksidi hapettaa tyydyttymättömiä uutekomponentteja. Klooridioksidivalkaisussa ei muodostu juuri lainkaan kloorautuneita yhdisteitä. Klooridioksidivaiheen jälkeen uutekomponentit sisältävät hydroksyyli-, karbonyyli- ja karboksyyliyryhmiä ja ovat siksi liukoisempia veteen ja täten helpommin pestävissä pois. Uutteenpoistumistehokkuutta ei voida parantaa tässä vaiheessa nostamalla lämpötilaa /5/. Klooridioksidivaiheessa massa muutetaan happamaksi, jolloin rasva- ja hartsihapposaippuat menettävät ionimuotonsa. Tällöin kaikki uutteen komponentit muuttuvat hydrofobisemmiksi ja niiden tarttuvuusominaisuudet kasvavat /5/. /28, 33/

Peroksidi ei pysty myöskään tunkeutumaan uutepartikkeleiden sisälle ja se reagoikin lähinnä liuenneen uutteen kanssa. Peroksidi on erittäin reaktiivinen konjugoituneiden kaksoissidosten suhteen. Peroksidi ei juuri reagoi rasvahappojen, steroleiden eikä steryyliestereiden kanssa. Peroksidi hapettaa klooridioksidia heikommin hapettuvia komponentteja. Peroksidivaiheessa uute kuitenkin dispergoituu vesiliuokseen tehokkaasti muodostaen kolloidaalisia partikkeleita. /28, 33/

Alkalinen uutto valkaisu vaiheiden välissä poistaa tehokkaasti kloorautunutta ja hapettunutta uutetta aivan kuten ligniiniä /33/. Alkalisessa vaiheessa rasva- ja hartsihapot muodostavat saippuota, jotka myös edistävät uutteenpoistumista. ECF valkaisuun jälkeen selluun jäävät komponentit ovat pääasiassa betulinia, lupeolia ja tyydyttyneitä rasvahappoja. /28/



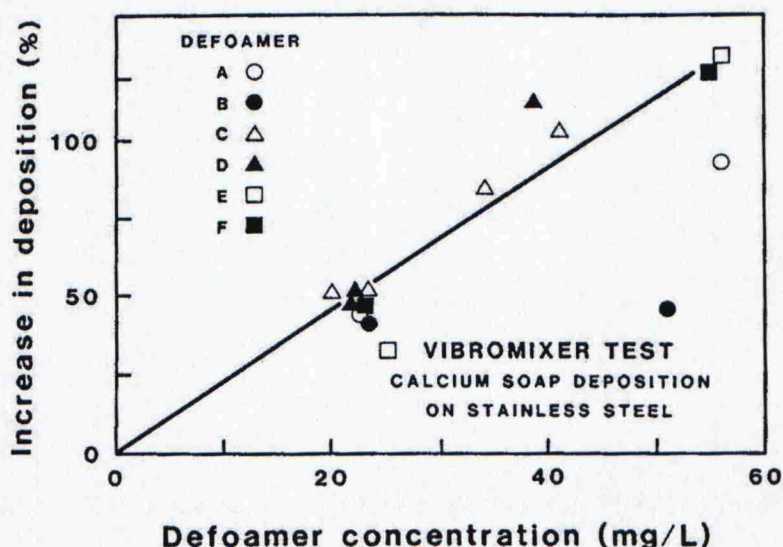
## 5 SAOSTUMAT

Ongelmat pihkanhallinnassa aiheuttavat saostumien muodostumista. Ruskealla puolella saostumia muodostuu useimmiten lajittamon sihdeille. Usein saostumat sisältävät pihkan lisäksi kalsiumkarbonaattia sekä rasva- ja hartsihappojen Ca-saippuuta. Saostumat voivat sisältää lisäksi kuituja, hiekkaa ja rautaoksidia. Pienet saostumat itsessään ovat harmittomia, mutta irrotessaan ne voivat tukkia sihtejä ja pyörrepuhdistimia. Saostumia voi muodostua myös mm. korkean sakeuden varastosäiliöihin. Valkoisella puolella saostumia löytyy yleisimmin mm. pesureilta, säiliöistä ja massalinjoilta. Paperitehtaalla saostumat aiheuttavat ongelmaa huovilla ja paperirainassa. /21/

Ruskean puolen saostumat sisältävät keskimäärin 16 % neutraaleja uuteaineita, 38 % kalsiumkarbonaattia ja 30 % rasva- ja hartsihappojen Ca-saippuuta. Loput 16 % on kuituja, silikaa ja muita pienempiä komponentteja. Saostumien ehkäisyssä näiden komponenttien poistaminen on siis hyvin tärkeää. Dispergoitunut pihka, kalsiumkarbonaatti ja liukoiset Ca-saippuat poistuvat massasta pesussa. Usein pesua ei kuitenkaan voida tehostaa rajattomasti haihduttamon kapasiteetin takia. Myös vesikiertojen sulkeminen ympäristösyistä aiheuttaa komponenttien kerääntymisen prosessivesiin. /34/

pH:n ja lämpötilan äkilliset vaihtelut voivat aiheuttaa pihkan saostumisen. Laitteistojen pesulla voidaan ehkäistä laitteistojen pintaan tarttuneiden saostumien liikkeellelähtöä prosessiin /23/. Dunlop-Jones ja Allen ovat todenneet saostumatutkimuksissaan, että ruskean puolen saostumat sisältävät huomattavia määriä vaahdonestoainetta /18/. He ovat myös osoittaneet pihkasaostumien ja käytetyn vaahdonestoainemäärän välillä olevan yhteyden /18, 23/. Kuvassa 13 nähdään vaahdonestoaineen määrän kasvattamisen vaikutus saostumien muodostukseen. Tätä tutkimusta varten on testattu kuutta eri öljypohjaista vaahdonestoainetta ja ainoastaan yhdellä niistä ei ollut havaittavissa merkittävää vaikutusta saostumiseen. Yli 1,5 kg vaahdonestoaineannoksen sellutonnin kohti on todettu aiheuttavan merkittäviä saostumaongelmia /24/. On kuitenkin todettu, ettei

vaahdonestoaine ole ainoa syyllinen saostumiin. Mineraaliöljypohjaiset vaahdonestoaineet aiheuttavat yhtä paljon saostumia kuin silikoniöljypohjaiset käytetyillä annosmäärillä /24/.



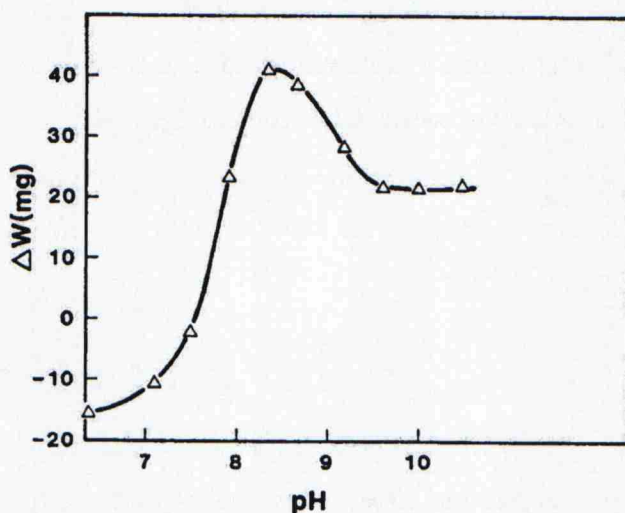
Kuva 13. Kuuden eri öljypohjaisen vaahdonestoaineen vaikutus Ca-saippuoiden saostumiseen ruostumattomalle teräkselle pH:ssa 10,5 ja lämpötilassa 50 °C vaahdonestoainemäärän funktiona /18/.

Figure 13. The effect of six different oil-based defoamers on the deposition of calcium soaps onto stainless steel at pH 10,5 and temperature 50 °C, shown as a function of defoamer concentration /18/.

Valkolipeän selkeytyksen merkitys pihkasaostumien muodostumiseen on myös merkittävä. Huono selkeytys on todettu pihkasaostumista, jotka ovat sisältäneet runsaasti kalsiumkarbonaattia. Kaikki kalsiumkarbonaatti ei ole kuitenkaan peräisin huonosta selkeytyksestä. Keitto-olosuhteissa kalsium muuttuu karbonaatiksi dekarboksylaatioreaktioissa ja näin muodostunut kalsiumkarbonaatti saostuu hakepalasten sisälle. Puskussa kalsiumkarbonaatti vapautuu hakkeesta ja jatkaa matkaansa puskusulpun mukana. Valkolipeän selkeytys on kuitenkin huomattavasti merkittävämpi kalsiumkarbonaatin lähde. Kalsiumkarbonaatti liukenee useimmiten valkaisun ensimmäisessä happamassa vaiheessa. Monet trooppiset lehtipuut sisältävät kalsiumkarbonaattia parenkymisoluissaan. Tämän merkitystä pihkasaostumiin ei kuitenkaan juurikaan ole tutkittu. /24/



Kalsiumkarbonaatti ja Ca-saippuat ovat yleisimpiä komponentteja saostumissa /35/. Saippuoiden adsorptio kalsiumkarbonaatin pintaan on täten merkittävä saostumaongelman aiheuttaja /35/. Tähän adsorptioon vaikuttavia tekijöitä ovat  $\text{CaCO}_3$ - ja saippuapitoisuus sekä pH. Kuvassa 14 on esitetty pH:n vaikutus saippuoiden adsorptioon kalsiumkarbonaatin pintaan. Ca-saippuat ovat tahmaisia ja siksi ne tarraavat itseensä muita komponentteja kuten uutetta, vaahdonestoainetta, silikaa ja kuituja /18, 35/. Ligniini voi estää Ca-saippuoiden saostumista riittävän suurissa pitoisuuksissa /35/. Tällaisia pitoisuuksia on puskussa sekä ruskean puolen alkupäässä. Lajittamalla ligniinipitoisuus on jo liian pieni. Douekin ja Allenin laskelmien mukaan puuttuvan ligniinin korvaamiseen dispergointiaineella vaadittaisiin 4 % annostus /35/. Lajittamalla käytettävät määrät ovat kuitenkin yleisesti 0,1–0,25 %. Parhaimmaksi keinoksi saostumien estämisessä he totesivat  $\text{CaCO}_3$  pitoisuuden alentamisen ja pH:n alentamisen alle 8,3:n. Lajittamon pH:n alentamisen tasolle 6,3 onkin todettu ehkäisevän saostumia /15/. Usein lisättävänä kemikaalina käytetään  $\text{SO}_2$  tai rikkihappoa, mutta myös hiilidioksidia voidaan käyttää /15/.



Kuva 14. Kalsiumkarbonaattifilmille saostuneen saippuan määrä pH:n funktiona /35/.

Figure 14. The amount of soap adsorbed on a calcium carbonate film at various pH /35/.

Dreisbach ja Michalopoulos kehittivät yhtälön, jonka avulla pihkan saostumispotentiaalia voidaan arvioida. Yhtälö ei ole kvantitatiivinen, mutta se määrittelee ne tekijät, jotka ovat merkittäviä saostumien kannalta ja joihin kannattaa kiinnittää huomiota harkittaessa saostumien ehkäisytoimenpiteitä. /36/

saostumispotentiaali = uutepitoisuus \* pihkan stabiilius \* pihkan saostuvuustaipumus  
\* pihkan sijainti



## 6 PIHKANHALLINTA-AINEET

Parhaita uutteen dispergointiaineita ovat puun omat rasva- ja hartsihapposaippuat, sillä ne pystyvät toimimaan uutepartikkelin sisältä käsin. Koivulla apuaineiden toiminta onkin erityisen heikkoa, sillä uute on pienten parenkyymisolujen sisällä ulkoisten aineiden saavuttamattomissa. /5/

Koivusulfaattikeitossa on käytetty 1960-luvulta lähtien mäntyöljyä parantamaan uutteenpoistumista /5, 16/. On ehdotettu, että mäntyöljy parantaisi pihkanpoistoa paitsi muodostamalla solubilisoivia saippuota myös dispergoimalla pihkapartikkeleita pienemmiksi, jolloin niiden pinta-ala kasvaa ja solubilisaatio paranee /24/. Tehtaat, joissa tuotetaan sekä havu- että lehtipuusellua, käyttävät omaa mäntyöljyään koivukeitossa. Maissa, joissa mäntyöljyä ei ole saatavilla, käytetään muita jätesaippuota tai glyseridiöljyjä. Useissa tehtaissa on käytössä myös hartsisaippuavalmisteet, jotka sisältävät runsaasti hartsihappoja /20/. Näiden käytön on todettu olevan edullista sekä keitossa että pesuvaiheissa.

Yleisimmät kemialliset keinot pihkanhallintaan pesussa ovat dispergointiaineiden ja talkin käyttö /23/. Dispergointiaineiden käyttö on helppoa, sillä ne eivät ole kovin herkkiä prosessimuutoksille /23/. Dispergointiaineiden on osoitettu poistavan pesussa jopa 15 % pihkasta /24/. Synteettisten pihkanhallinta-aineiden ongelmana ovat kuitenkin useimmiten korkeat kustannukset /37, 16/. Useimmiten pihkanhallinnassa käytetään nonionisia tai anionisia pinta-aktiivisia aineita (Kuvat 15 ja 16) /14/. Nonioniset dispergointiaineet sisältävät yleensä alkoholietoksylaatteja sekä etyleeni- ja propyleenioksidin blokkipolymeerejä /37/. Anioniset puolestaan sisältävät naftaleeni- ja lignosulfonaatteja. Useimmat dispergointiaineet ovat vesiliuoksia /24/. Ne voivat olla myös usean aineen seoksia ja jossain tapauksissa sisältää myös orgaanisen liuottimen /24, 37/. Synteettisillä dispergointiaineilla pyritään tehostamaan massan pesua, jolloin parannetaan massan puhtautta, vaalenevuutta sekä lujuutta /22/. Nykyisin käytettävät kemiallisesti etoksyloidut rasva-alkoholit ovat stabiileja hyvin laajalla pH- ja lämpötila-alueella, minkä vuoksi niitä on mahdollista käyttää myös keitossa /22, 37/.



Kuva 15. Esimerkki nonionisesta dispergointiaineesta: Oligoetoksyylaatti /38/.

Figure 15. An example of a non-ionic dispersant: Oligoethoxylate /38/.



Kuva 16. Esimerkki anionisesta dispergointiaineesta: Alkyylietterisulfonaatti /8/.

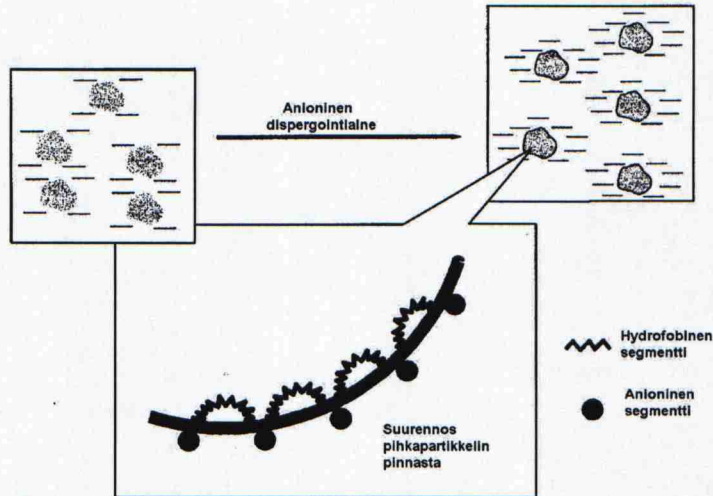
Figure 16. An example of an anionic dispersant: Alkyl ether sulfonate /8/.

## 6.1 Toimintamekanismi

Dispergointiaineiden päätoimintamekanismi on pihkapartikkeleiden stabilointi /23/. Stabilointia varten dispergointiaineet on lisättävä massan sekaan ennen mahdollista saostumista. Stabiloinnin kaksi merkittävintä sovellusta on anionisten dispergointiaineiden käyttö varauksen stabilointiin ja nonionisten dispergointiaineiden käyttö steeriseen stabilointiin. /39/

Kuumassa alkalisessa prosessissa käsitelty pihka on kolloidisessa muodossa /22/. Pihkakolloidit ovat lievästi anionisia ja vahvasti hydrofobisia /22/. Anioniset dispergointiaineet kerääntyvät pihka-neste- ja laitepinta-nesterajapinnoille, jolloin pihkapartikkelin pinta ja laitepinta saavat negatiivisen varauksen (Kuva 17). Tällöin pihkapartikkeleiden välille sekä pihkapartikkelin ja laitepinnan välille syntyy repulsio, jolloin saostuminen estyy.

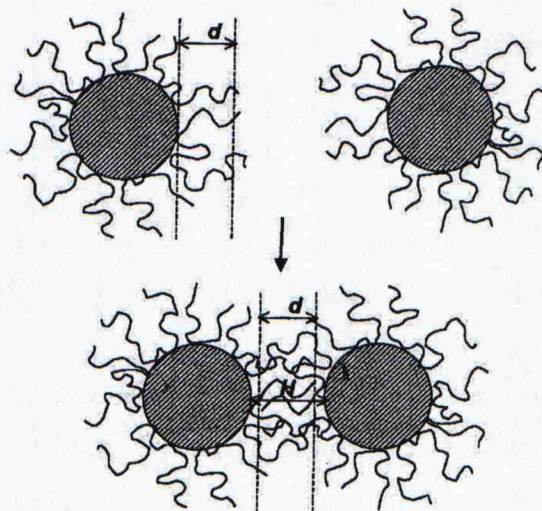




Kuva 17. Anioninen dispergointiaine: Varauksen stabilointi /39/.

Figure 17. Anionic dispersant: Charge neutralization /39/.

Nonioniset dispergointiaineet kerääntyvät myös pihkapartikkelin pinnalle sekä laitepinnoille. Niiden toimintakyky perustuu steeriseen stabilointiin (Kuva 18). Nonioniset dispergointiaineet ovat pitkiä ketjuja ja ne muodostavat lenkkejä ja häntiä pinnalta liuokseen. Nämä lenkit ja hännät estävät pihkapartikkeleita törmäämästä laitepintoihin ja toisiinsa, jolloin saostuminen estyy. /37/



Kuva 18. Nonioninen dispergointiaine: Steerinen stabilointi /8/.

Figure 18. Non-ionic dispersant: Steric stabilization /8/.

Nonionisilla pinta-aktiivisilla aineilla on todettu olevan vaikutusta myös pihkan vapautumiseen. Nämä aineet tukevat myös rasva- ja hartsihapposaippuoiden muodostamaa misellirakennetta. Nonioninen pinta-aktiivinen aine vaikuttaa siis sekä pihkan diffuusionopeuteen pois kuidusta että pihkan poispeseytymiseen massan pesussa. /22/

Sulfiittiteollisuuden jäteliemestä saatavan lignosulfonaatin on todettu stabiloivan pihkapartikkeleiden lisäksi myös kalsium- ja magnesiumsaippuonia /14/. Sulfaattiligniinin käytön esteenä on ollut sen huono liukoisuus muihin kuin alkalisiin liuoksiin. Kokeita on kuitenkin tehty sulfaattiligniinin sulfonoimisesta ja sulfometyloimisesta, joilla sulfaattiligniinin liukoisuutta on parannettu. Tästä tuotteesta on tehty patentti 1980-luvulla. /40/

Dispergointiaineita voidaan käyttää myös jo syntyneiden saostumien poistamisessa. Tätä menetelmää käytetään lähinnä paperitehtailla, joissa dispergointiaineiden pitoisuudet voidaan saada riittävän korkeiksi. Tällöin esimerkiksi puristustelalle ruiskutetaan riittävä määrä dispergointiainetta, jotta se voi muodostaa misellejä ja solubilisoida pihkan. /37/

Talkkihiukkaset estävät pihkan tarttumisen laitepinnoille adsorboitumalla pihkapartikkeleiden pinnalle /23/. Talkin käyttö on tehokkainta, kun pihka ei ole agglomeroitunut, sillä suuret agglomeraatit voivat haljeta prosessin myöhemmässä vaiheessa, jolloin vapautuu jälleen uutta tarttuvaa pintaa /23/. Vapaat talkkipartikkelit kerääntyvät ilma-vesirajapinnalle ja voivat aiheuttaa vaahdon muodostumista. On tehty myös tutkimuksia, joissa talkin käytön ei ole todettu parantavan uutteen poistoa /25/.

## **6.2 Keitossa**

Koivulla ja haavalla, joilla saippuoituvien uuteaineiden suhde saippuoitumattomiin on alhainen, käytetään keiton apuaineena havusellukeitosta saatavaa mäntyöljyä tai suopaa. Koivukeittoon on suositeltu lisättäväksi 1,5–2,5 % mäntyöljyä, jotta pihka



poistuisi riittävän hyvin. Lisättävän mäntyöljyn määrä riippuu kuitenkin kuorinnan tehokkuudesta /26/. Mikäli kuoripitoisuus vaihtelee vuodenajan mukaan, kannattaa se ottaa huomioon myös annostelussa. Lisättäessä mäntyöljyä, on tärkeää muistaa, että pesun tulee olla riittävän tehokas myös lisätyn uutteen poistoon. /24/

Massan mekaaninen rasitus edistää neutraaliaineen solubilisoitumista miselleihin /26/. Tällaista rasitusta tapahtuu esimerkiksi puskussa. Jatkuvatoimisessa keittimessä, jossa pesu tapahtuu keittimen sisällä vastavirtaan, ei ole mekaanista rasitusta ja siksi pihkan poistuminen on heikompaa. Mäntyöljy on tällaisessa tapauksessa hyvä vaihtoehto keiton apuaineeksi, sillä se peseytyy pois hitaasti, jolloin se voi vaikuttaa vielä keittimen jälkeenkin /26/. Mäntyöljyn lisäys kannattaakin tehdä heti keiton alkuvaiheessa /16/. Käytettäessä synteettistä pihkanhallinta-ainetta jatkuvatoimisessa keittimessä, kannattaa lisäys puolestaan tehdä keittimen pesuveteen eikä keittimen huipulle, jotta saavutetaan paras pesutulos /26/.

On todettu, että hartsihappoja sisältävän hartsisaippuan lisääminen keittoon alentaa massan asetoniuutetta ja nostaa rasvahappojen suhdetta hartsihappoihin mustalipeässä /30/. Eräiden tutkimusten mukaan hartsisaippuan lisääminen pesukiertoon edistää myös pihkanpoistumista /20/. Kaikissa kokeissa ei hartsisaippuan lisäämisen kuitenkaan ole todettu edistävän pihkanpoistumista /41/. Onkin esitetty, ettei pelkästään saippuoituvien uuteaineiden suhteella saippuoitumattomiin voitaisi päätellä pihkanpoistuvuutta.

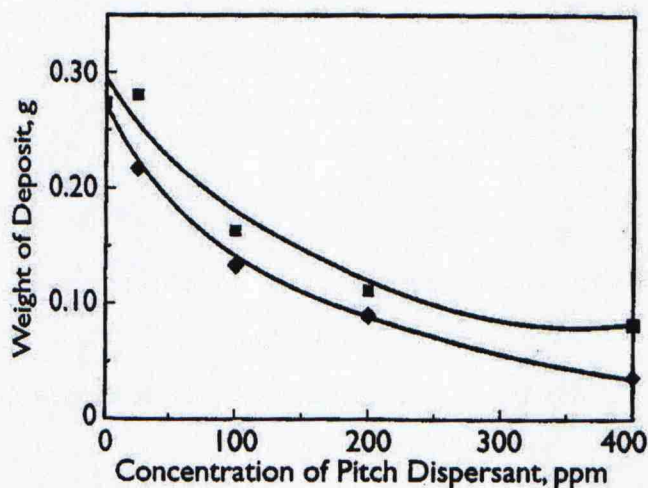
Dispergointiaineiden käytöstä keitossa on monenlaisia käsityksiä. Dunlop-Jones et al. testasivat erästä Pohjois-Amerikassa käytettävää synteettistä lisäainetta /41/. Kokeet tehtiin pitoisuuksilla 0-0,5 % ja osassa kokeita lisättiin myös mäntyöljyä. Käytettäessä lisäainetta yksinään ei juuri saatu vaikutusta neutraaliaineiden poistumiseen. Lisättäessä molempia saatiin aikaan hieman parannusta. Tällöin käytetty 0,1 % lisäys on kuitenkin jo taloudellisesti kannattamaton. Dispergointiaineiden käyttö keitossa ei ole myöskään Allenin mukaan taloudellisesti kannattavaa, sillä rasva- ja hartsihapposaippuoiden sekä ligniinin on todettu toimivan riittävässä määrin dispergoivana aineena keitossa /24/. On kuitenkin tehty

tutkimuksia, joiden mukaan pinta-aktiivisten aineiden käyttö keitossa alentaa uutepitoisuutta sekä roskatasoa /22/. On myös todettu, että samalla uutetasolla on saavutettu alhaisempi roskataso, mikä kertoo synteettisten dispergointiaineiden suojaavan hyvin hydrofobista pihkakolloidia /22/. Nonionisen etoksyloidun alkoholin on todettu edistävän uutteenpoitumista myös happivaiheessa /42/. Dispergointiaineiden käytöstä saatavan hyödyn voidaankin katsoa olevan hyvin tapauskohtaista. Yhteistä on kuitenkin se, että niiden käyttö keitossa aiheuttaa merkittäviä kustannuksia.

### 6.3 Pesussa

Dispergointiaineilla saatavat edut massan pesussa ovat uutteen peseytymisen tehostaminen ja kalsiumin poistaminen, joista seuraa uutetason- ja vaahdonestoaineen tarpeen lasku sekä puhtauden parantuminen /22/.

Anionisen dispergointiaineen on todettu pienentävän saostumia sekä systeemeissä, jotka sisältävät kuitua, että sellaisissa jotka eivät niitä sisällä /36/. Kuvassa 19 on esitetty kahden kaupallisen dispergointiaineen vaikutus saostumien syntyyn systeemeissä, jossa ei ole kuituja.



Kuva 19. Kahden kaupallisen dispergointiaineen vaikutus kalsiumsaippuasaostumien muodostumiseen ruostumattomalle teräkselle pH:ssa 11 ja lämpötilassa 50 °C /37/.

Figure 19. Effect of two commercial pitch dispersants on deposition of calcium soaps on stainless steel plates, at pH 11 and temperature 50 °C /37/.



Dunlop-Jones ja Allen ovat testanneet nonionisen dispergointiaineen vaikutusta saostumiin /18/. He totesivat, että dispergointiaine vähentää saostumien syntymistä tehokkaammin kuin ligniini, mutta ettei sen käyttö ole järkevää silloin kun ligniiniä on riittävästi. Nonionisen dispergointiaineen todettiin myös vähentävän saostumia lisääessä vaahdonestoainetta. Toisaalta pinta-aktiiviset aineet vaahtoavat helposti ja siksi niiden käyttö voi lisätä vaahdonestoaineen kulutusta /18/. Dispergointiaineiden käyttö ruskean massan pesussa onkin siis kyseenalaistettu.

Ligniini stabiloi pesussa kolloidaalista pihkaa ja estää saostumisen  $\text{Ca}^{2+}$ -ioneiden kanssa /14, 18, 34./. Douek ja Allen osoittivat, että sulfaattiligniinin hajoamistuotteet vähentävät Ca-saippuoiden saostumista kahdella tavalla /34/. Ligniini sitoo kalsiumioneja ja estää näin saippuoiden muodostumisen. Ligniini voi myös dispergoida jo muodostuneita Ca-saippuoita liuokseen. Tarvittava ligniinipitoisuus on Dunlop-Jonesin ja Allenin laboratoriokokeiden mukaan 0,5 g/l /18/. Myös hemiselluloosien on todettu ehkäisevän Ca-saippuoiden saostumista. Hemiselluloosat toimivat myös pihkaa dispersoivina aineina ja ehkäisevät siten saostumien syntymistä /43, 44/. Riittävä hemiselluloosapitoisuus pesussa edellyttää kuitenkin huonoa pesua /44/. Sama pätee ligniinille. Tehokas pesu poistaa kuitenkin paremmin uuteaineita kuin mitä heikosta pesusta massaan jäänyt ligniini ja hemiselluloosa voivat poistaa /44/. Niinpä pesun tehostaminen on aina kannattavampaa.

## 7 VAAHDONESTOAINEET

### 7.1 Vaahto

Vaahto koostuu useista kaasukuplista. Se on kaasu-neste dispersio, jossa neste on jatkuvana faasina. Vaahdon muodostuminen edellyttää uuden pinnan muodostumista, jolloin systeemin vapaa energia kasvaa. Termodynamiikan kannalta vaahto ei ole stabiili ja sen muodostumiseen tarvitaan energiaa. Kaasu-neste rajapinnan vapaa energia määrittelee vaahdon muodostumisherkkyuden ja vaahdon stabiliteetin. /45, 46/

Puhtaat nesteet eivät vaahtoa, vaan vaahtoamiseen tarvitaan aina muita komponentteja /45, 46/. Useimmiten vaahtoa stabiloiva komponentti on liukoinen pinta-aktiivinen aine, hienojakoinen kiintoaine tai molemmat yhdessä. Tällainen komponentti on esimerkiksi suopa, jolla on todettu olevan lähes yhtä suuri vaikutus vaahtoavuuteen sellutehtaalla kuin ilmapitoisuudella /22/. Suopa sisältää rasva- ja hartsihapposaippuonia sekä niiden solubilisoiman neutraaliaineen /4/. Lisäksi systeemiin täytyy tuoda energiaa, jotta kaasu dispergoituisi nesteeseen /45/.

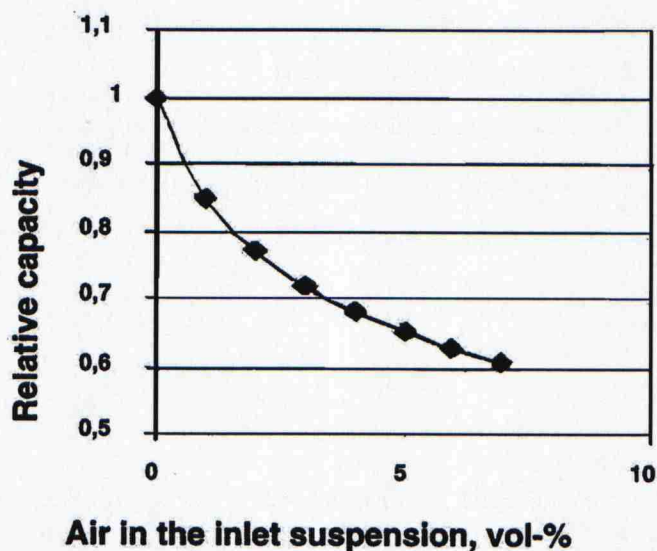
Vaahtoamiseen vaikuttavat myös olosuhteet kuten nesteen pintajännitys, pinta-aktiivisuus, pinnan viskositeetti ja elastisuus, lämpötila sekä pH. Pinta-aktiiviset aineet lisäävät pinnan viskositeettia ja elastisuutta kerääntyessään pinnalle. Tällöin muodostuu elastisia ja kestäviä vaahtokuplia. /45/

### 7.2 Vaahdonesto

Vaahdonestoaineita käytetään sulfaattisellun pesuprosessissa vaahdontappajina ja ilmanpoistajina. Tällöin massan suotautuminen pesureilla paranee, pesuhäviöt pienenevät ja pesutehokkuus sekä kapasiteetti kasvavat. Tällöin myös vedenkulutus pienenee /47/. Vaahtoamisen aiheuttavat pääasiassa rasva- ja hartsihapposaippuat sekä ilman sekoittuminen massaan jossain prosessivaiheessa /48/. Kuvassa 20 nähdään ilmapitoisuuden vaikutus suotautumiseen pesurilla. Mustalipeän vaahtoaminen voimistuu lämpötilan noustessa, mutta samalla kuplien stabiilisuus



heikkenee ja ne hajoavat herkemmin. Mustalipeä vaahtoa eniten imusuodinpesulinjoilla. Imusuotimilla tehdyissä tutkimuksissa on todettu, että laimeneminen aiheuttaa saippuoitumattomien ainesosien erottumista, mikä johtaa vaahtoamiseen /48/. /45/



Kuva 20. Ilmapitoisuuden vaikutus suotautuvuuteen pesurilla /4/.

Figure 20. The effect of air on pulp washer capacity /4/.

Vaahtoaminen ei ole ongelmallista jatkuvatoimisessa keittimessä, joka sisältää hi-heat pesun sekä sitä seuraavan vuopesun, sillä massan joukkoon pääsevän ilman määrä on tällöin pieni. Koivulinjoilla vaahtoaminen on heikompaa kuin havupuulinjoilla, johtuen niiden erilaisesta uuteainekoostumuksesta. Imusuodinlinjoilla käytettävät vaahdonestoainemäärät ovat välillä 0,1–0,4 kg ja jatkuvatoimisilla keittimillä noin 0,1 kg. /45/

Vaahdonestossa voidaan käyttää kemiallisia vaahdonestoaineita, mutta vaahtoa voidaan myös estää mekaanisesti /45/. Tällöin vaahtoa rikotaan esimerkiksi vesisuihkulla tai paineen ja lämpötilan vaihteluilla. Vaahdonmuodostumista voidaan estää myös prosessivalinnoilla, jolloin vältetään ylimääräinen vaahdonestoaineiden käyttö /4/. Tällaisia menetelmiä ovat esimerkiksi suovan kuoriminen suodosvesisäiliöissä, riittävän suuret suodosvesisäiliöt, korkeiden pudotusten välttäminen sellulla ja suodosvesillä (putkiratkaisut) sekä ilmaa poistavat pumput kuten ARP.

### **7.3 Kemiaalliset vaahdonestoaineet**

Vaahdonestoaineiden jatkuvana faasina voi toimia orgaaninen liuos tai vesi /49/. Vaahdonestoaineet voivat olla nonionisia tai anionisia. Valittaessa sopivaa vaahdonestoainetta on tärkeää ottaa huomioon prosessiolosuhteet, sillä sopivan vaahdonestoaineen valinta on tapauskohtaista /49/. Vertailukokeet tulisi aina suorittaa käytettävillä prosessivesillä, sillä vaahdonestoaineen tehoissa eri prosessivesille on eroja.

Vesipohjaisilla vaahdonestoaineilla on parempi taipumus hajottaa jo syntynyt vaahto kuin öljypohjaisilla /50/. Öljypohjaisilla vaahdonestoaineilla on kuitenkin vesipohjaisia parempi kyky estää vaahdon uudelleenmuodostuminen ajan kuluessa. Yleisesti katsotaan öljypohjaisten vaahdonestoaineiden olevan tehokkaampia sellun valmistuksessa /50/. Nämä vaahdonestoaineet koostuvat yleensä kantajaöljystä, joka voi olla mineraali- tai silikoniöljy, sekä täytepartikkeleista, jotka ovat dispergoituneet kantajaöljyn sisään. Nämä partikkelit tuhoavat vaahtoa. Ne ovat hydrofobisia ja ovat yleensä silikaa tai vahaa. Vaha syntyy etyleenidiamidin ja steariinihapon reaktiotuotteena. Silika ei ole itsessään hydrofobinen ja siksi se hydrofoboidaan kemiallisella käsittelyllä silaanin tai silikoniöljyn kanssa. Vaahdonestoaineen pintajännityksen tulee olla alhaisempi kuin vaahtoavan nesteen. Se ei saisi olla liukoinen vaahtoavaan systeemiin, mutta sen pitäisi levitä systeemiin tasaisesti ja nopeasti /45, 46, 47/. Vaahdonestoaine voi lisäksi sisältää pinta-aktiivista ainetta kuten silikoniöljyä tai kalsiumpetroleenisulfonaattia, jotka auttavat kantajaöljyä leviämään ilma-vesirajapinnalle. /31/

Toinen perusvaahdonestoainetyyppi on sameuspistevaahdonestoaineet. Näitä ei kuitenkaan yleensä käytetä massan pesun yhteydessä. Paperikoneella niitä sen sijaan voidaan käyttää. Nämä aineet koostuvat vesiliukoisista pinta-aktiivisista aineista tai polymeereistä, joiden sameuspiste (eli vesiliuksesta saostumispiste) on alle käyttölämpötilan. Näiden haittana kuitenkin on, että lämpötilan ollessa sameuspistettä korkeampi, aineet toimivat vaahtoa edistävinä aineina. /31/



Silikonipohjaisilla vaahdonestoaineilla on 3-5 kertaa pidempi vaikutusaika kuin mineraalipohjaisilla /47/. Silikonipohjaiset ovat noin neljä kertaa mineraaliöljypohjaisia kalliimpia, mutta niitä tarvitaan vain noin 1/3 – 1/5 mineraaliöljypohjaisten määrästä /47/. Silikonipohjaiset aineet ovat vähemmän riippuvaisia olosuhteista /46/. Ne ovat inerttejä, eivätkä siis häiritse kemiallisia reaktioita prosessissa /46/. Silikonipohjaiset leviävät paremmin mustalipeän sekaan /47/. Vesipohjaiset silikonivaahdonestoaineet alkoivatkin syrjäyttää mineraaliöljypohjaisia 1990-luvulla /24/. Tänä päivänä niiden käyttö on yleistynyt merkittävästi /46/. Yleisiä ovat myös mineraaliöljypohjaisten ja silikonipohjaisten vaahdonestoaineiden seokset, joissa yhdistyy mineraaliöljyn taloudellisuus ja silikonin tehokkuus /46/.

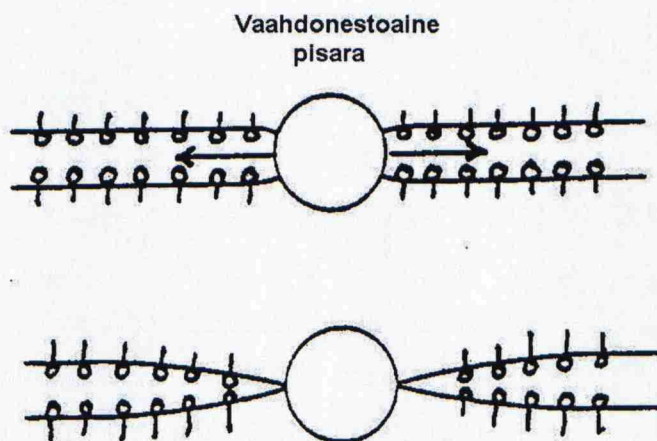
Stora Ensossa tehdyn tutkimuksen mukaan vaahdonestoaineiden määrä, laatu ja lisäyspaikka vaihtelevat runsaasti eri sellutehtaiden välillä. Käyttömäärät vaihtelevat parista sadasta grammasta yli puoleentoista kiloon sellutonnin kohden. Suuntaus tänä päivänä näyttää olevan tehokkaampien silikonipohjaisten tai silikonilla terästettyjen aineiden käyttöön. Happivaiheen on todettu myös lisäävän vaahdonestoaineiden tarvetta. /51/

### 7.3.1 Toimintamekanismi

Vaahdonestoaineet tehostavat sellun pesua poistamalla pienet ilmakuplat, jotka estävät suotautumisen pesurummulla /31/. Vaahdon kontrollointi toteutetaan joko estämällä vaahdon syntyminen ja tuhoamalla syntynyt vaahto. Nämä voidaan toteuttaa mekaanisesti, termisesti tai kemiallisesti. /45, 46/

Vaahdonestoaineiden perusmekanismi on tehostaa kuplia muodostavien lamellikerrosten hajoamista (Kuva 21). Jos hajoaminen on nopeampaa kuin kuplien muodostuminen, ei vaahtoa synny lainkaan. Hydrofobiset partikkelit hajottavat lamellikerrosta. Tätä voidaan selittää kahdella teorialla: kastumattomuus (dewetting) ja pinta-aktiivisen aineen adsorptio. Ensimmäisessä teoriassa hydrofobinen partikkeli kiinnittyy kaasuneste-räjähdyspinnalle. Painovoiman vaikutuksesta partikkeli

kulkeutuu lamellikerroksen läpi muodostaen reiän. Riittävän suuri reikä lamellissa aiheuttaa kuplan hajoamisen. Varmaa tietoa siitä, voiko partikkeli toimia useaan kertaan reiän muodostajana, ei ole. Pinta-aktiivisen aineen adsorption teoriassa hydrofobinen partikkeli kulkeutuu ilma-vesirajapinnalle ja painuu lamellipinnan lävitse. Läpimeno tapahtuu pinta-aktiivisen aineen adsorption seurauksena ja hydrofobinen partikkeli vie mukanaan liuokseen osan pinnan pinta-aktiivisesta aineesta. Tällöin lamellipinnalle jää kohta, jossa ei ole pinta-aktiivista ainetta. Lamellipinnasta tulee epästabiili ja herkkä hajoamaan. Tässä mekanismissa vaahdonestoainepartikkeli voi toimia vain kerran ja siksi ainetta on lisättävä, jottei vaahtoa alkaisi muodostua uudelleen. /31/



Kuva 21. Vaahdonestoainepisara saapuu vaahtokuplan pinnalle. Pinta-aktiiviset aineet pyrkivät pois sen läheisyydestä, jolloin kuplan pintaan syntyy heikko kohta. /47/

Figure 21. An antifoam drop enters the bubble surface. The surfactants are repelled by the antifoam agent and a weak area on the lamella is formed. /47/



## 8 IMATRAN TEHTAIDEN ESITTELY

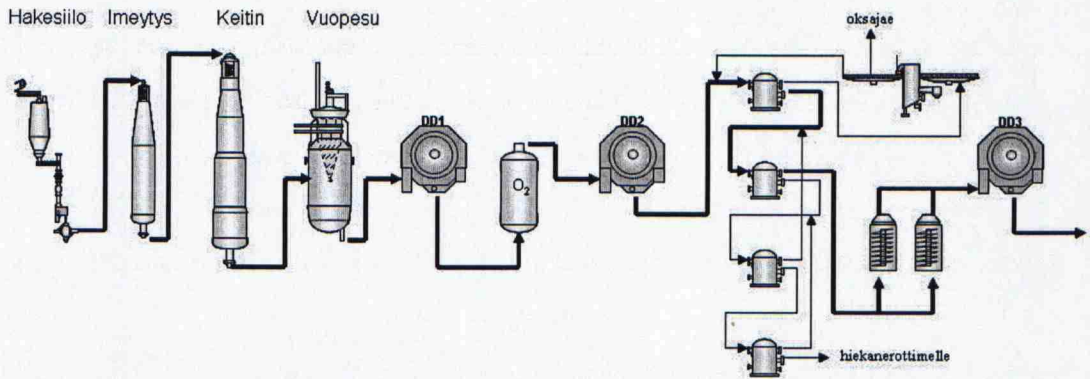
Imatran tehtaat muodostuvat kahdesta tehdasyksiköstä: Kaukopäästä ja Tainionkoskesta. Tehtaiden kapasiteetti on yli miljoona tonnia kartonkia ja paperia vuodessa. Tuotannosta 90 % menee vientiin. Päämarkkinat ovat Euroopassa, mutta merkittävä osuus suuntautuu myös Kaakkois-Aasiaan.

Imatran tehtailla tuotetaan sellua, paperia ja kartonkia. Suurin osa tuotetusta sellusta käytetään tehtaan omaan tuotantoon, mutta osa menee myös vientiin. Tehtaat tuottavat nestepakkaus-, elintarvike- ja graafisia kartonkeja sekä pakkaus-, toimisto- ja graafisia papereita. Tainionkosken tehtaalla valmistetaan lisäksi Absorbex-paperia huonekaluteollisuuden käyttämiin laminaatteihin.

### 8.1 *Imatran sellutehdas*

Imatran sellutehdas koostuu kahdesta kuitulinjasta, joista toisella tuotetaan mänty- ja toisella koivusulfaattisellua. Mäntylinjan kapasiteetti on 350000 ADT/a ja koivulinjan 600000 ADT/a. Puuta käytetään koko Imatran tehtailla 4,4 miljoonaa m<sup>3</sup>, joista 2,3 miljoonaa m<sup>3</sup> käytetään Kaukopään koivulinjalla. Suurin osa puuraaka-aineesta tulee ulkomailta. Tämä työ on tehty Imatran sellun koivusulfaattilinjalle kesällä ja syksyllä 2004.

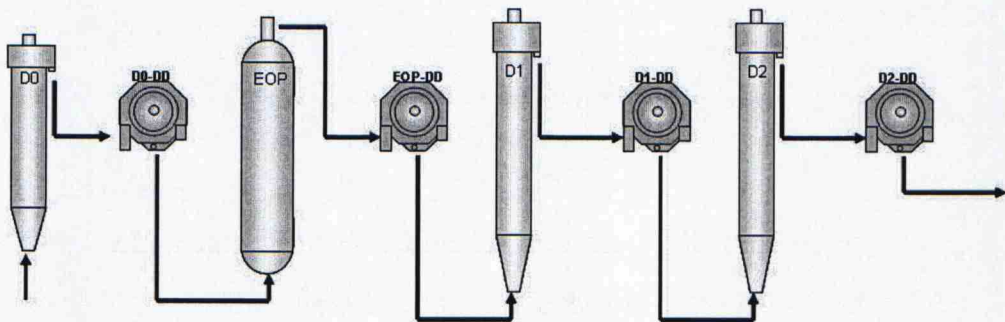
Koivulinjalla on jatkuvatoiminen keitin, joka sisältää hi-heat keitinpesun. Keitinpesun jälkeen massa pestään vuopesurilla, josta massa siirtyy syrjäytyspesureille (DD-pesurit). Pesemöllä massa on noin 10 % sakeudessa. Pesemö käsittää kolme DD-pesuria: DD1, DD2 ja DD3. Ensimmäisen pesun (DD1) jälkeen massa käsitellään happivaiheessa 90 °C lämpötilassa 30 minuutin ajan. Happivaiheen jälkeen seuraa toinen DD-pesu (DD2), jonka jälkeen massa lajitellaan. Lajittamo käsittää oksanerottimen ja kolmivaiheisen lajittelun. Lajittamolla massa on noin 5 % sakeudessa. Lajittamon jälkeen massan sakeus nostetaan takaisin 10 % painesaostajilla. Tämän jälkeen seuraa massan viimeinen DD-pesu (DD3) ennen valkaisua. Kuvassa 22 on esitetty prosessikaavio imeytyksestä DD3-pesurille.



Kuva 22. Keittäminen ja pesäminen.

Figure 22. Cooking and washing.

Massa valkaistaan ECF-valkaisusekvenssillä  $D_0$ -EOP- $D_1$ - $D_2$ . Jokaisen valkaisu vaiheen välissä massa pestään DD-pesurilla. Pesurit on nimetty edeltävän valkaisu vaiheen mukaisesti:  $D_0DD$ , EOPDD jne. Valkaisu toimii 10 % sakeudessa.  $D_0$ -vaiheen viive on 30 minuuttia, EOP-vaiheen 90 minuuttia ja  $D_1$ - sekä  $D_2$ -vaiheen 150 minuuttia.  $D_2$ -vaiheen jälkeen massa syötetään varastosäiliöihin, joissa pH on noin 4,5 ja sakeus noin 10 %. Massa voidaan tämän jälkeen syöttää suoraan kartonki- ja paperitehtaalte tai kuivauskoneelle. Kuvassa 23 on esitetty valkaisun prosessikaavio.



Kuva 23. Valkaisu.

Figure 23. Bleaching.

Pesusuodokset kulkevat pesureilla vastavirtaan. Puhdasta vettä pesuvedeksi syötetään  $DD_3$ :lle, EOPDD:lle ja  $D_2DD$ :lle. Jätevedenpuhdistamolle suodokset kulkevat  $D_0DD$ :ltä ja  $D_1DD$ :ltä.



Uutteenhallinnassa koivulinjalla käytetään mäntylinjalta saatavaa mustalipeää, jota syötetään hakkeen sekaan ennen imeytystä. Lisäksi käytetään hartsihappopitoista hartsisaippuaa (RHS), jota syötetään imeytykseen sekä DD1:ltä tulevan suodoksen sekaan, joka menee vuopesurin pesuvedeksi. Pihkanhallinnassa käytetään myös nonionista dispergointiainetta (RST), joka on etoksyloitu alkoholi. Tätä annostellaan DD1-, DD2- ja DD3-pesureille sekä lajittamon laimennusveteen. Vaahdonestoaineena on valkoöljypohjainen vaahdonestoaine (RVV), joka sisältää silikaa. Tätä annostellaan vuopesurin pesusuodokseen, DD1- ja DD2-pesureille sekä lajiteltavan massan sekaan. Prosessikaavio ja annostelupaikat on esitetty liitteessä 1. Annostelut ennen tämän tutkimuksen alkua on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Uutteenhallinta-aineiden annostukset ennen tutkimuksen alkua.  
 Table 2. The amounts of used pitch control agents before the beginning of this research.

Lisäyspositio	Osuus kokonaismäärästä (%)
RHS imeytykseen	85
RHS vuopesurille	15
RST DD1 pesuvesi 2	23
RST DD2 pesuvesi 1 & 2	47
RST LA3 laimennus	12
RST DD3 pesuvesi	18
RVV vuopesurin pesuvesi 2	19
RVV DD1 tyhjiösäiliö	17
RVV DD2 tyhjiösäiliö	27
RVV pumppaussäiliön laimennus	37

## 9 KOKEELLISEN TYÖN TARKOITUS

Tämän työn tarkoituksena oli uuteainehallintaan käytettävien kemikaalien annostelun optimointi kustannusten minimoimiseksi. Työn aikana suoritettiin koeajoja hartsisaippuan annostelupaikkojen optimoimiseksi sekä nonionisen dispergointiaineen annostuksen vähentämiseksi.

Lisäksi työn aikana kartoitettiin uutetilannetta seisokkien jälkeen. Vaikka tehtaalla uutetilanne oli suurimman osan vuodesta hallinnassa, aiheutui seisokkien jälkeen ongelmia pitkään jatkuneista korkeista uutepitoisuuksista ja roskataseista. Tämä aiheutti ongelmia asiakaskoneilla, jotka vaativat erityisen puhdasta laatua elintarvikekartonkeihinsa. Tarkoituksena oli löytää ratkaisu näiden ongelmien välttämiseksi.

Tehtaalla on todettu, ettei mäntylinjalta saatavaa mustalipeää voida korvata lisäämällä hartsisaippua-annostusta. Tämän vuoksi tutkittiin haihduttamolle tulevien eri mustalipeiden ominaisuuksia, jotta syy mustalipeän tehokkaaseen uutteenpoistoon selviäisi. Lisäksi selvitettiin, voisiko muita haihduttamolle tulevia lipeitä käyttää mäntylinjan mustalipeän sijasta, kun mäntylipeää ei ole saatavilla.

Työssä tehtiin myös kokeita uudesta uutteen pikamääritysmenetelmästä, joka perustuu lajitellun ruskean massan pesusuodoksen sameuden mittaamiseen.



## 10 KÄYTETYT MENETELMÄT

### 10.1 Näytteenotto ja näytteiden käsittely

Näytteitä otettiin työn aikana massoista, lipeistä ja suodosvesistä. Massanäytteitä otettiin puskumassasta sekä DD1:n, DD2:n, DD3:n, D0DD:n ja D2DD:n ruuveilta. Puskumassasta näyte otettiin automaattisella näytteenottomella ja ruuveilta käsin näytteenottokauhalla. Lipeänäytteitä otettiin koivulinjalta paisuntaan menevästä keittolipeästä ja hi-heat keitinpesuun menevästä pesulipeästä sekä mäntylinjalta koivulinjalle tulevasta mustalipeästä. Lipeänäytteet otettiin jäähdyttimillä varustetuilta näytteenottopaikoilta. Suodosvesinäytteitä otettiin DD-pesureiden suodossäiliöistä, säiliöistä poistuvista suodoslinjoista. Suodossäiliöt on nimetty niin, että DD1:n suodokset menevät suodossäiliö 3:een, DD2:n suodossäiliö 2:een ja DD3:n suodossäiliö 1:een. Valkaisussa suodossäiliöt on nimetty valkaisuvaiheen mukaan. Kuitulinjan näytteenottopaikat on esitetty liitteessä 2. Haihduttamon mustalipeäanalysointia varten näytteitä otettiin haihduttamolle saapuvasta kuitulinja 2:n mustalipeästä, Tainionkosken mustalipeästä sekä haihduttamo 5:n syöttö- ja välilipeästä.

Näytteitä otettiin koeajojen aikana sekä juhannusseisokin jälkeen. Lisäksi koko työn ajan otettiin seurantanäytteitä massoista ja lipeistä. Näytteitä otettiin koko työn ajan vähintään kaksi kertaa kuukaudessa. Massa- ja lipeänäytteet otettiin kokoomanäytteinä. Näytekiirroksia tehtiin kahden tunnin aikana mahdollisimman monta, niin että kierroksia oli jokaisella kerralla kuitenkin vähintään kolme. Ainoastaan välittömästi juhannuksen jälkeen otetuissa näytteissä ei kokoomanäytettä otettu. Suodossäiliöistä näytteet otettiin vain yhden näytteen otoksina suodossäiliöiden viiveen vuoksi. Myös haihduttamolta otetut näytteet otettiin yhden näytteen otoksina.

Massanäytteet käsiteltiin PERTI-testerillä näytteiden jäähdyttyä. PERTI-testerillä näytteet puristettiin noin 45 % kuiva-aineseen ja niistä otettiin talteen sekä suodos

että massakakku. Massakakut kuivattiin uunissa ennen jatkoanalysointia. Muut näytteet säilytettiin sellaisenaan viileässä ennen analysointia.

## **10.2 Näytteiden analysointi**

Näytteistä analysoitiin uuteainepitoisuutta, uutekomponenttien jakaumaa sekä Ca-sitoutuneiden saippuoiden määrää. Seisokkikartoituksen näytteistä mitattiin myös Na- ja Ca-pitoisuudet. Nämä määritykset suoritettiin Stora Enson tutkimuskeskuksessa Imatralla. Tehtaalla mitattiin lipeänäytteistä anionisuutta ja kuiva-ainepitoisuutta. Tehtaalla mitattiin lisäksi hartsisaippuakoeajon aikana DD3-suodoksen sameutta suodossäiliö 1:n näytteestä. Haihduttamon mustalipeänäytteistä mitattiin ligniini- ja hemiselluloosapitoisuus Stora Enson tutkimuskeskuksessa Karlstadissa.

Massojen uuteainepitoisuudet määritettiin asetoniuutolla standardin SCAN-CM 49:93 mukaisesti käyttämällä Soxtec-uuttolaitteistoa. Tehtaalla määritetyt uuteainepitoisuudet on tehty myös standardin SCAN-CM 49:93 mukaisesti. Näytteiden esikäsittely poikkesi kuitenkin tutkimuskeskuksen menetelmästä. Tehtaalla massanäytteet suodatettiin arkkimuotissa, jolloin analysoitavan massan kuiva-ainepitoisuus on korkeampi kuin tutkimuskeskuksen menetelmässä.

Ca-sitoutuneet saippuat määritettiin asetoni-vesi-uutolla. Tämä tehtiin Sundberg et al. kuvaaman menetelmän mukaisesti [52]. Menetelmästä poikettiin tekemällä uutto Soxtec-uuttolaitteella ja käyttämällä sisäisenä standardina heneikosaanihappoa. Kuivaa massaa punnittiin noin 1,5–4,5 g. Tämän jälkeen lisättiin 100 ml (9:1) asetoni-vesi-seosta ja 1 ml MTBE:ä, joka sisälsi 1 mg/ml heneikosaanihappoa ( $C_{21}H_{42}O_2$ ). Seokseen lisättiin 150 mg  $KH_2PO_4$ :a. Näytettä uutettiin Soxtec-uuttolaitteessa 15 minuutin keiton ja tunnin huuhtelun ajan, jonka jälkeen 10 ml uutetta haihdutettiin 1 ml:ksi. Tähän lisättiin 4 ml fosfaattipuskuria (pH 8) ja 4 ml MTBE:ä. Seosta ravistettiin ja MTBE-faasi erotettiin. Vesifaasi uutettiin uudestaan ja MTBE-faasit yhdistettiin. Näyte haihdutettiin kuivaksi typpikaasulla ja kuivattiin 40 °C:ssa vakuumiuunissa 20 minuuttia. Tämän jälkeen näyte trimetyylisilyloitiin 150



μl:lla BSTFA:a ja 80 μl:lla TMCS:a ja seoksen annettiin reagoida 70 °C:ssa lämpökaapissa 45 minuuttia.

Suodosten ja lipoiden uuteainepitoisuudet määritettiin MTBE-uutteella Örsån ja Holmblomin artikkelin kuvaaman menetelmän mukaisesti /53/. Poikkeuksena näytteet ajettiin lyhyen kolonnin lisäksi myös pidemmällä kolonnilla, jotta eri rasvahappo-, hartsihappo- ja sterolikomponentit saatiin erottumaan paremmin. Näytettä otettiin 2-4 ml ja se hapotettiin pH 3:een rikkihapolla. Tähän lisättiin 2 ml MTBE:ä, joka sisälsi 0,02 mg/ml heneikosaanihappoa ( $C_{21}H_{42}O_2$ ) ja kolesteryyliheptadekanoaattia ( $C_{44}H_{78}O_2$ ). Seosta ravisteltiin minuutin ajan, jonka jälkeen se sentrifugoitiin ja MTBE-faasi erotettiin. Vesifaasi uutettiin vielä kaksi kertaa ja erotetut MTBE-faasit yhdistettiin. MTBE haihdutettiin typpikaasulla ja näyte kuivattiin 40 °C:ssa vakuumiuunissa 15 minuuttia. Tämän jälkeen näyte trimetyylisilyloitiin 150 μl:lla BSTFA:a ja 75 μl:lla TMCS:a ja seoksen annettiin reagoida 70 °C:ssa lämpökaapissa 30–40 minuuttia.

Kaikista uutetuista näytteistä analysoitiin uutekomponentit kaasukromatografisesti. Rasvahapot, hartsihapot ja sterolit analysoitiin HP5-kolonilla, jonka pituus on 30 m, I.D 0,25 mm ja filmin paksuus 0,25 μm. Steryyliesterit analysoitiin lyhyellä DB1-kolonilla, jonka pituus on 5 m, I.D 0,53 mm ja filmin paksuus 0,15 μm.

Massojen, suodosten ja lipoiden Na- ja Ca-pitoisuudet analysoitiin liekki-AAS:lla. Massat hajotettiin analyysiä varten mikroaaltopolttolaitteella 175 °C:ssa. Hajotusta varten kuivaa massaa punnittiin 0,5 g ja siihen lisättiin 8 ml  $HNO_3$  ja 2 ml  $H_2O_2$ . Hajotuksen jälkeen näytteet laimennettiin tarvittaessa. Suodosnäytteet määritettiin sellaisenaan ja lipeät laimennettiin tarpeen mukaisesti. Suodoksia ja lipeitä ei suodatettu. Määritysohjeet on esitetty liitteissä 3, 4 ja 5.

Lipoiden anionisuus määritettiin Mûtek-varausmittarilla. Näytteet laimennettiin 1:1000 ja titrattiin 0,001 N Polydadmalla (polyallylidimetyyliammoniumkloridi). Näytteitä ei suodatettu. Kustakin näytteestä tehtiin vähintään kaksi rinnakkaismääritystä, joista otettiin keskiarvo. Määritysohje on esitetty liitteessä 6.

Lipeiden kuiva-aineet mitattiin digitaalisella refraktometrilla laimentamatta näytteitä. Lipeänäytteiden kokonaisligniinipitoisuus määritettiin spektrofotometrillä 280 nm aallonpituudella käyttäen 22 l/(g\*cm) absorptiviteettia. Hemiselluloosapitoisuus määritettiin HPAE-PAD-laitteistolla Hausalon artikkelissa esitetyn menetelmän mukaisesti /54/. Näyte neutraloitiin 72 p-% rikkihapolla niin, että näytteen happopitoisuus oli 4 p-%. Tämän jälkeen näytettä hydrolysoitiin autoklaavissa 120 °C:ssa tunnin ajan. Näyte analysoitiin HPAE-PAD-laitteistolla, siten että eluenttien (ionisoitu vesi, 100 mM NaOH, 300 mM CH<sub>3</sub>COONa + 100 mM NaOH ja 300 mM NaOH) virtausnopeus oli 1,0 ml/min. Hemiselluloosapitoisuus laskettiin saatujen monomeeripitoisuuksien (arabinoosi, ramnoosi, galaktoosi, glukooosi, ksyloosi ja mannoosi) summana.

Sameus mitattiin suodosnäytteestä Hach 2100P-sameusmittarilla. Näytteen annettiin jäähtyä huoneenlämpöiseksi ennen mittausta. Näytettä ei suodatettu. Määritysohje on esitetty liitteessä 7.



### 10.3 Tulosten tarkkuus ja laskeminen

Uuteaineanalyysien tarkkuus määritettiin tekemällä neljä tai viisi rinnakkaista mittausta pusku-, DD3- ja D2DD-näytteistä. Tarkkuus määritettiin asetonin-, asetonin- ja MTBE-uutoille (Taulukko 3).

Taulukko 3. Analyysien virheprosentit 95 % luottamusvälillä.

Table 3. Errors for the used analyse methods with a 95 % confidence interval.

Analyysi	Näyte	Rasva- hapot (virhe%)	Hartsin- hapot (virhe%)	Sterolit (virhe%)	Steryylie- sterit (virhe%)	Gravimet- rinen uute (virhe%)
Asetoni - uutto	Pusku	22	16	12	8	5
	DD3	5		8	4	5
	D2DD	6			8	7
Asetoni- vesi-uutto	Pusku	5	3			
	DD3	6	8			
	D2DD	2				
MTBE- uutto	Pusku	1	1	11	8	
	DD3	3	3	3	4	
	D2DD	8				

Keskimäärin virhe on kaikissa määrittelyissä alle 10 %. Puskumassan asetoniuutteen virhe on kuitenkin jopa yli 20 %. Jatkossa käsiteltävistä näytteistä on tehty ainoastaan yksi määrittely. Puskun massa- ja suodospäätteistä sekä lipeäpäätteistä on kuitenkin tehty kolme rinnakkaismäärittelyä, joista on laskettu keskiarvo. Laskettaessa Ca-sitoutuneiden saippuoiden määrää, käytetään laskennassa sekä asetoniuutosta että asetonin- ja vesiuutosta saatuja tuloksia. Tämän vuoksi virhe Ca-sitoutuneille saippuilla on suurempi kuin pelkälle asetonin- ja vesiuutolle. Erityisesti puskunäytteille tuloksia voidaan siis pitää vain hyvin suuntaa antavina.

Tulosten laskennassa on oletettu, että kaikki näytteet ovat 10 % kuiva-ainepitoisuudessa. Laskettaessa massojen pitoisuuksia on oletettu massan sisältämän suodoksen pitoisuuden olevan merkityksellisenä. Pitoisuudet on muutettu yksikköön kg/ADT. ADT merkitsee ilmakeivästä tonnia, mikä tarkoittaa että se on kuiva-aineessa 90 %. Taseet on laskettu perustuen tehtaan prosessitietokannasta saatuihin virtausmittauksiin. Laskuesimerkit on esitetty liitteessä 8.

# 11 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

## 11.1 Näytteet

Otetuista näytteistä mitattiin lämpötilat ja pH:t kahtena näytteenottokertana kannettavalla mittalaitteella. Taulukossa 4 on esitetty saadut tulokset. Lämpötila on kaikissa näytteissä rasvahappojen Krafft-lämpötilan yläpuolella ja nestekidefaasin muodostumislämpötilan alapuolella /9, 15/. Lämpötilan puolesta misellien muodostuminen on näin ollen mahdollista kaikissa näytteissä. Jotta misellien muodostuminen olisi mahdollista, tulee pH:n olla korkeampi kuin 9,5–10 /9/. Tämä ehto täyttyy massoissa ennen happivaihetta. Lisäksi EOP-vaiheessa pH nousee yli 9,5, joten EOP-pesurilla misellien muodostuminen on jälleen mahdollista.

Taulukko 4. Lämpötilat ja pH:t.

Table 4. Temperature and pH.

Näyte	Lämpötila (°C)		pH	
	Mittaus A	Mittaus B	Mittaus A	Mittaus B
Pusku	73	78	11,8	11,3
DD1	69	75	10,4	10,0
DD2	64	73	9,1	8,7
DD3	61	61	8,8	8,7
D0DD	76	76	6,8	6,3
D2DD	40	52	4,3	4,4

Rasva- ja hartsihappojen liukoisuus ja cmc ovat kuitenkin voimakkaasti riippuvaisia myös ionivahvuudesta /13/. Puhtaan hartsihapon saostamiseen vaaditaan 0,3 M NaCl liuos /12, 13/. Puhtaalle rasvahapolle vaaditaan 0,5 M ja näiden 1:1 seokselle 0,8 M liuos /13/. Taulukossa 5 on esitetty keväällä 2004 mitattuja Na-pitoisuuksia massojen suodoksissa. Näiden mittausten mukaan ionivahvuus voi rajoittaa hartsihappojen liukoisuutta ainoastaan puskun suodoksessa, jossa Na-pitoisuus on 0,5 M. Aiemmin on esitetty, että ionivahvuus laskee alle 0,5 M vasta lajittamalla (DD3) /16/. Tämän perusteella voidaan sanoa, ettei ionivahvuutta voida määritellä pelkän Na-pitoisuuden perusteella. Onkin siis todennäköistä, että ionivahvuus on puskuissa ja



pesemöllä niin korkea, että rasva- ja hartsihapot voivat saostua nestekiteinä. Tähän vaikuttaa kuitenkin myös veden aktiivisuus, jota ei näiden tietojen perusteella voida arvioida /9/. Jos natrium on peräisin NaCl:n sijaan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:sta, ovat saippuat liukoisempia myös huomattavasti korkeammissa Na-konsentraatioissa /9/. Koska tarkkoja arvioita ei ole mahdollista tehdä, on oletettava aiempien tutkimusten perusteella, että puskussa korkea ionivahvuus voi saostaa saippuat nestekiteinä, mutta pesemöllä ne liukenevat vähitellen /17, 19/.

Taulukko 5. Na-pitoisuuksia massojen suodoksissa.

Table 5. Na contents in the pulp filtrates.

Näyte	Na (mg/l)	Na (M)
<b>Pusku</b>	11700	0,51
<b>DD1</b>	2660	0,12
<b>DD2</b>	802	0,03
<b>DD3</b>	140	0,01
<b>D0DD</b>	1100	0,05
<b>D2DD</b>	29	0,00

Ionivahvuuden laskiessa cmc kasvaa, jolloin misellien muodostumiseksi vaaditaan yhä suurempi konsentraatio rasva- ja hartsihappoja. 0,75 M NaCl liuoksessa 1:1 RH/HH seokselle cmc on 0,028 M /13/. 0,25 M NaCl liuokselle cmc on 0,058 M ja kun ionivahvuus on laskenut nollaan, on cmc 1,0 M /13/. Puhtaille rasvahapoille cmc:t ovat hieman alhaisempia, mutta puhtaille hartsihapoille puolestaan huomattavasti korkeampia /13/. Oleiinihapon (RH) moolimassa on 282 g/mol ja abietiinihapon (HH) 302 g/mol. Taulukossa 6 on esitetty näiden moolimassojen perusteella lasketut keskimääräiset rasvahappo- ja hartsihappokonsentraatiot työn aikana tehtyjen seurantojen suodosnäytteissä. Pitoisuudet suodoksissa ovat hyvin matalia puskun jälkeen, eivätkä riitä cmc:n ylittämiseen. Täytyy kuitenkin ottaa huomioon, että laskennassa on tehty paljon yleistyksiä. Lisäksi massoissa pitoisuudet ovat huomattavasti suodoksia korkeampia.

Taulukko 6. Rasvahappo- ja hartsihappokonsentraatiot eri näytepisteiden suodoksissa.

Table 6. Fatty acid and resin acid concentrations in different filtrates.

Näyte	Rasvahapot (g/l)	Rasvahapot (M)	Hartsihapot (g/l)	Hartsihapot (M)
<b>Pusku</b>	1,300	0,00450	0,520	0,00170
<b>DD1</b>	0,210	0,00073	0,160	0,00053
<b>DD2</b>	0,080	0,00028	0,045	0,00015
<b>DD3</b>	0,018	0,00006	0,006	0,00002
<b>D0DD</b>	0,015	0,00005	0,004	0,00001
<b>D2DD</b>	0,001	0,00000	0,000	0,00000

Jatkossa misellien muodostumista tarkastellaan puskuissa sekä DD1-, DD2-, DD3- ja D0DD-pesureilla. DD2- ja DD3-pesurit ovat mukana tarkastelussa, vaikka pH:t näissä pisteissä eivät tämän tarkastelu perusteella riitä misellien muodostumiseen. D0DD on myös mukana tarkastelussa, vaikka D0-vaiheen pH on liian alhainen rasva- ja hartsihappojen saippuoitumiseen. EOP-vaiheessa pH kuitenkin taas nousee ja D0DD komponenttijakauma vaikuttaa näin ollen tässä vaiheessa. Rasvahappo/hartsihappo- ja saippuoituvat/neutraalit suhteita tarkastellaan massojen suodoksissa, joissa misellit muodostuvat, vaikkakin konsentraatiot pesureilla eivät tämän tarkastelun perusteella ole riittävän suuria cmc:n ylittämiseen. Suodosten tarkastelu antaa kuitenkin paremman kuvan vapaiden rasva- ja hartsihappojen määristä ja kuvaa siten neutraaliaineen solubilisaation ja uutteenpoiston tehokkuutta.

Tarkasteluiden lähtökohtana on misellien muodostumisherkyys ja neutraaliaineen solubilisaation tehokkuus. Misellien muodostuminen ja neutraaliaineen solubilisaatio on tehokkainta, kun rasvahappojen suhde hartsihappoihin on välillä 1-2 ja saippuoituvien uuteaineiden suhde neutraaleihin suurempi kuin 3 /13, 26/.



## **11.2 Hartsisaippuakoeajo**

### **11.2.1 Näytteet ja koeajosuunnitelma**

Seurannoissa havaittiin, että suodosten RH/HH-suhteet olivat suuremmat kuin 2 puskussa, DD3:lla ja D0DD:llä. Saippuoituvien uuteaineiden suhde neutraaleihin oli puskun suodoksessa kolme tai hieman alle. Massoissa RH/HH-suhteet olivat suuremmat kuin kaksi kaikkialla paitsi puskussa. Saippuoituvien uuteaineiden suhteet neutraaleihin olivat kaikissa pisteissä alle kolmen. Keittolipeän RH/HH-suhde oli seurannoissa alle 1,5. Pesulipeän puolestaan yli 2,5. Katsottiin näin ollen, että hartsisaippua-annostus keiton alkuvaiheessa voisi olla pienempi ilman, että se vaikuttaisi pesutehokkuuteen. Toisaalta oletettiin, että lisäämällä hartsihappoja pesulipeään voitaisiin parantaa uutteen poistumista keitinpesussa sekä laskea RH/HH-suhdetta puskun suodoksessa. Uutteen poistaminen keitinpesussa olisi järkevin ratkaisu, sillä silloin saataisiin uute suoraan haihduttamolle, eikä se pääsisi kerääntymään pesukiertoihin.

Työn tärkeimmät tavoitteet olivat puskun, DD3:n ja D0DD:n RH/HH suhteiden alentaminen optimialueelle 1-2. Lisäksi puskun suodoksen saippuoituvien uuteaineiden suhde neutraaleihin haluttiin suuremmaksi kuin 3. Keittolipeän ja pesulipeän RH/HH-suhteet haluttiin saada lähemmäksi lukuarvoa kaksi.

DD2:lla haluttiin lisäksi korvata nonioninen dispergointiaine hartsisaippualla. Tämän vuoksi kokeiltiin hartsisaippuan syöttämistä DD2-pesuveteen samalla kun sen dispergointiaineannostusta vähennettiin. RH/HH-suhde oli seurannoissa optimitasolla DD2-suodoksessa, mutta ei massassa. Haluttiinkin kokeilla auttaako ylimääräinen hartsihappopitoisuus suodoksessa poistamaan uutetta kuiduista.

Koeajoa varten rakennettiin tehtaalla kaksi uutta annostelupistettä: toinen keittimelle menevään pesulipeälinjaan ja toinen DD2:lle menevään pesuvesilinjaan. Tarkoituksena oli pitää annostus samana koko koeajon ajan, mutta pyrkiä tehostamaan hartsisaippuan pesuvaikutusta.

Koeajojaksolle sattui molempien linjojen lyhyet seisokit, joiden aikana tehtiin tavanomaisten annostelumuutosten lisäksi kokeilu, jossa seisokin jälkeen hartsisaippua-annosta nostettiin vuopesurilla. Toteutunut koeajo-ohjelma löytyy liitteestä 9.

Koepisteistä käytetään tulosten tarkastelussa seuraavia lyhenteitä:

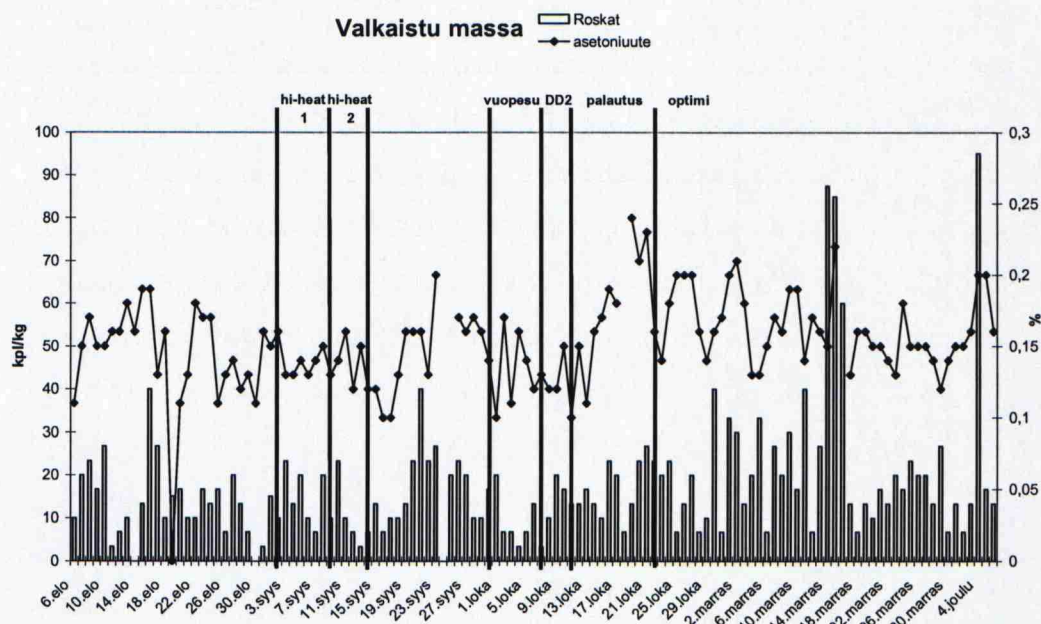
<b>Lähtöpiste</b>	Alkuperäiset annostukset.
<b>Koepiste hi-heat 1</b>	15 % kokonaisannostuksesta siirretty imeytyksestä pesulipeään.
<b>Koepiste hi-heat 2</b>	30 % kokonaisannostuksesta siirretty imeytyksestä pesulipeään.
<b>Koepiste vuopesu</b>	8 % kokonaisannostuksesta siirretty imeytyksestä vuopesurille ja dispergointiaineannostusta vähennetty DD2:lta.
<b>Koepiste DD2</b>	6 % kokonaisannostuksesta siirretty imeytyksestä DD2-pesuveteen.
<b>Palautuspiste</b>	Alkuperäiset annostukset.
<b>Optimipiste</b>	Koeajotulosten perusteella päätelty optimiannostus.

Näytteitä otettiin jokaisessa koepisteessä massoista, lipeistä sekä suodossäiliöistä. Ennen näytteenottoa prosessin annettiin tasaantua noin viikon ajan. Kaikissa tapauksissa tämä ei ollut mahdollista, johtuen koeajon aikana ilmenneistä ongelmista. Prosessi ehti tasaantua kuitenkin kaikissa pisteissä vähintään neljä vuorokautta.



## 11.2.2 Tulokset ja niiden tarkastelu

Koeajon edistymistä seurattiin tehtaalla mitattavien prosessisuureiden avulla. Kuvassa 24 nähdään valkaistun massan uutteen sekä roskatason kehitys koeajon aikana. Koepisteissä hi-heat 1 ja hi-heat 2 uutetasoa saatiin laskemaan alaspäin. Tämän jälkeen seurasivat seisokit, jotka heilauttivat uutetason korkealle. Koepisteiden vuopesu ja DD2 aikana uutetaso oli kohtalaisen alhaalla, mutta vaihteli paljon. Uutteenhallinta muuttui tällöin hyvin hankalaksi. Palautuspisteessä uutetaso pysytteli edelleen keskimääräistä korkeammalla tasolla. Optimipisteessä ei uuteaineita saatu palautumaan normaalille tasolle. Myös roskatasot kasvoivat optimipisteessä. Osasyynä tähän on kuitenkin optimipisteessä esiintyneet ongelmat kaikkien pihkahallinta- ja vaahdonestoaineiden annosteluissa. Roska- ja uutetilanne rauhoittui muutaman viikon kuluttua, kun annostelut saatiin toimintakuntoon.



Kuva 24. Laadun kehittyminen valkaistussa massassa koeajon aikana.

Figure 24. The development of the bleached pulp quality during the trial.

Taulukossa 7 on esitetty viikkokeskiarvoja uuteainepitoisuuksille sekä koeajon aikana että ennen sitä. Lisäksi taulukosta nähdään viikon korkein arvo. Alhaisimmat uutekeskiarvot sekä alhaisimmat viikkomaksimit on saavutettu koepiste hi-heat 2:ssa.

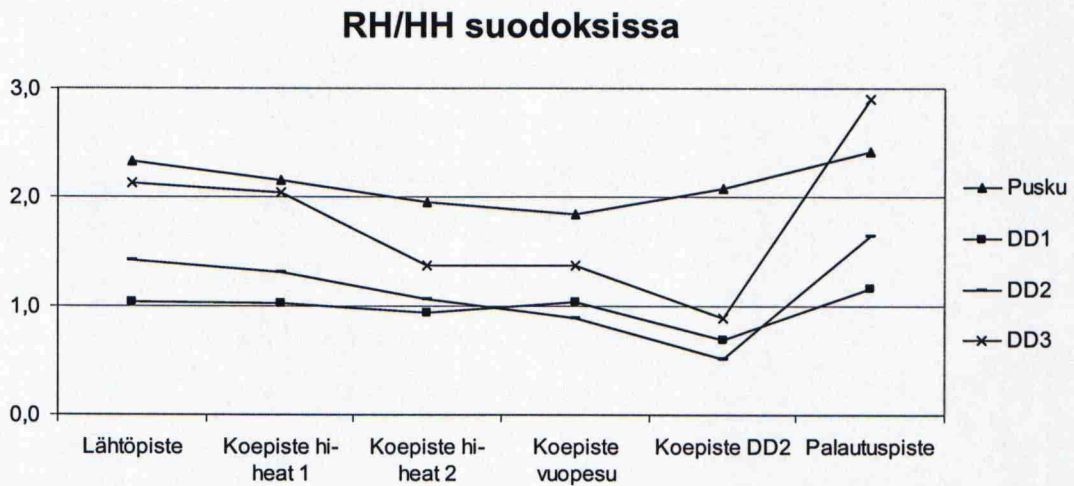
Tällöin kuitenkin keskiarvo on vain neljältä päivältä. Uutearvot lähtivät nousuun palautettaessa annostus takaisin alkuperäiselle mallille. Optimiajossa ensimmäisellä viikolla tilanne valkaisun puolella parani, mutta ruskealla puolella esiintyi edelleen paljon hajontaa. Toisella optimiviikolla tilanne oli samalla tasolla kuin ennen koeajon alkua.

Taulukko 7. Uuteainepitoisuudet koeajon aikana.  
 Table 7. Extractive contents during the trial.

Ajankohta	Lajitellun massan uute (%)	Max (%)	Valkaistun massan uute (%)	Max (%)
Vuosi 2004	0,25	0,45	0,15	0,24
Elokuu 2004	0,27	0,35	0,15	0,19
Koepiste hi-heat 1	0,23	0,31	0,14	0,16
Koepiste hi-heat 2	0,19	0,21	0,11	0,12
Koepiste vuopesu	0,24	0,33	0,13	0,15
Koepiste DD2	0,21	0,22	0,15	0,17
Palautuspiste	0,26	0,30	0,19	0,24
Optimipiste 1	0,23	0,39	0,17	0,21
Optimipiste 2	0,25	0,30	0,16	0,19

Koeajon tarkoitus oli parantaa RH/HH-suhteita puskun, DD3:n ja D0DD:n suodoksissa. Kuvassa 25 on esitetty RH/HH-suhteet puskussa, DD1:llä, DD2:lla ja DD3:lla. D0DD:llä suhdetta ei saatu optimialueelle koeajon aikana. Ennen koeajon alkua puskun ja DD3:n suhteet olivat yli kaksi. Puskussa ja DD3:lla suhteet saatiin optimitasolle koepiste hi-heat 2:ssa. Samalla kuitenkin suhteet DD2:lla ja DD3:lla laskivat optimitason alarajalle. Hartsihappoja oli jo liikaa näissä prosessivaiheissa. Koepiste vuopesussa ei tapahtunut juuri muutosta koepiste hi-heat 2:een nähden. Koepiste DD2:ssa hartsisaippua-annostusta oli poistettu liikaa keiton alueelta ja puskun suhde nousi yli kahden. Toisaalta suhteet pesureilla laskivat alle optimin. Annosta oli siirretty liikaa pesukiertoon. Palautuspisteessä havaitaan, että puskun ja DD3:n suhteet nousivat takaisin yli kahteen ja DD1 ja DD2 suhteet palasivat optimialueelle.

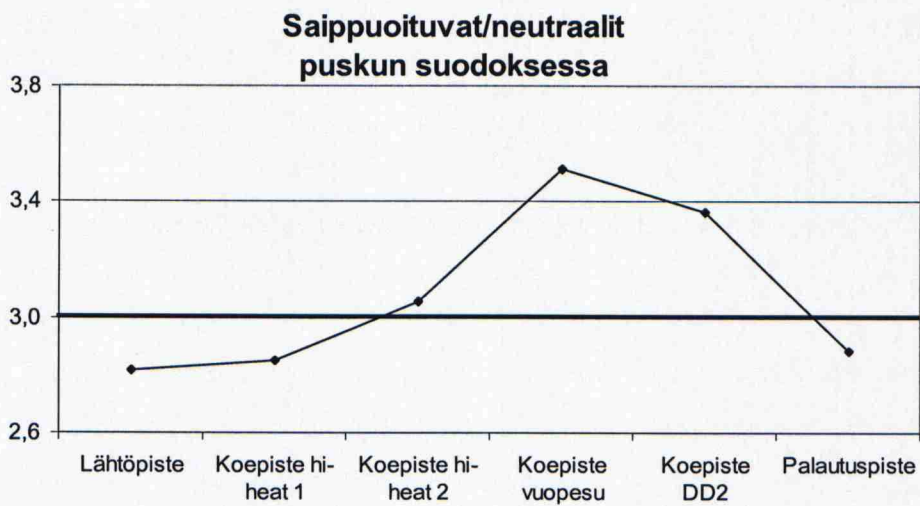




Kuva 25. RH/HH-suhteet ruskean puolen massojen suodoksissa koeajon aikana.

Figure 25. RA/FA ratio in brown stock filtrates during the trial.

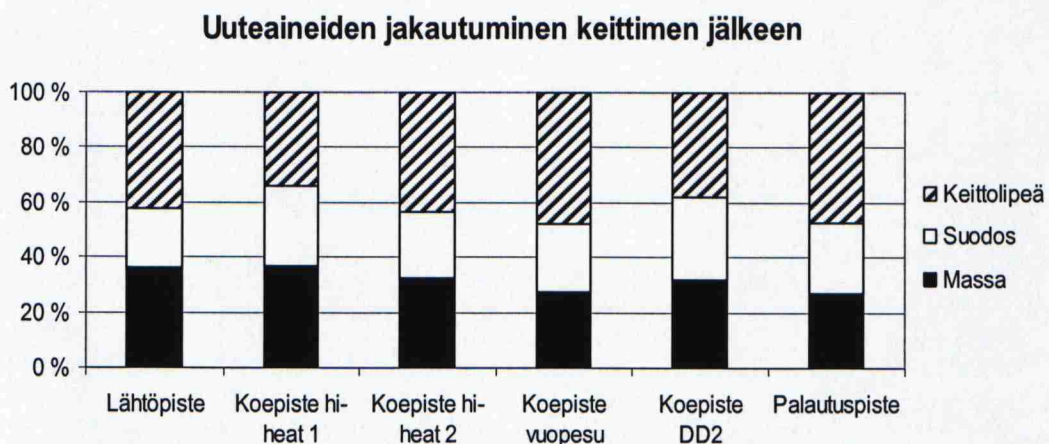
Ennen koeajon alkua saippuoituvien uuteaineiden suhde neutraaleihin oli alle optimin ainoastaan puskun suodoksessa. Koeajon aikana myös tämä suhde oli tarkoitus nostaa optimialueelle eli suuremmaksi kuin kolme. Kuvassa 26 on esitetty suhteen kehittyminen koeajon aikana. Suhde nousi optimiin koepiste hi-heat 2:ssa ja laski takaisin alle optimin palautuspisteessä.



Kuva 26. Saippuoituvien uuteaineiden suhde neutraaleihin puskumassan suodoksessa koeajon aikana.

Figure 26. The ratio between saponifiables and neutrals in pulp filtrate after cooking during the trial.

Peseytyvyyden keittimessä olisi siis pitänyt RH/HH- ja saippuoituvat/neutraalit-suhteiden perusteella olla optimaalisinta koepisteissä hi-heat 2 ja vuopesu, joissa annostusta painotettiin keitinpesuun. Kuvassa 27 on esitetty prosentuaalisina osuuksina kokonaisuutteen poistuminen keitosta massan ja sen sisältämän suodoksen sekä keittoliipeän mukana. Verrattaessa lähtöpisteen ja palautuspisteen välistä eroa havaitaan, että muista tekijöistä johtuva vaihtelu on merkittävämpää kuin koeajon vaikutus näihin osuuksiin. Kuitenkin voidaan huomata sama kuin RH/HH-suhteista voitiin päätellä, että parhaiten uute on poistunut massasta suodokseen sekä keittoliipeään koepisteissä hi-heat 2 ja vuopesu.

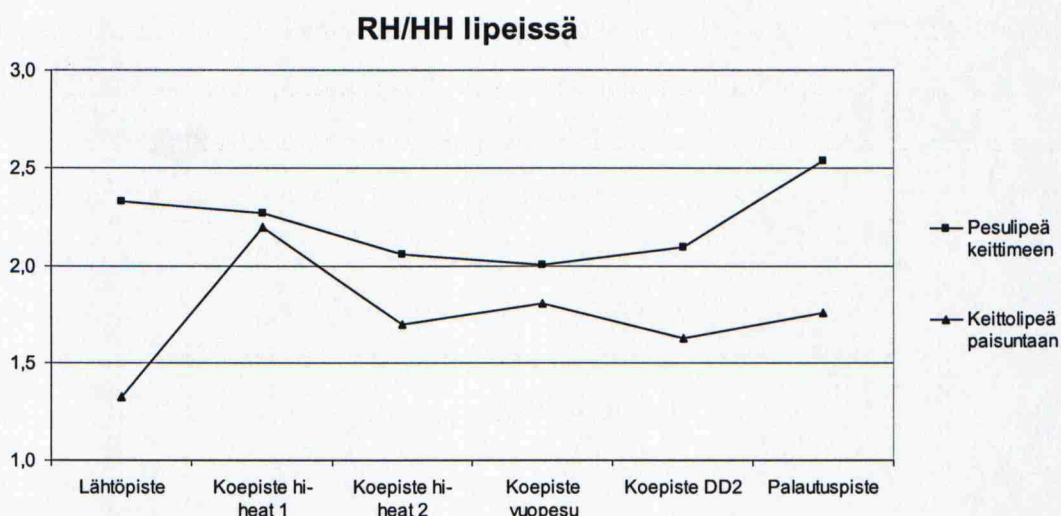


Kuva 27. Uuteaineiden jakautuminen keittimestä keittoliipeään, suodokseen ja massaun koeajon aikana.

Figure 27. The distribution of the extractives into cooking liquor, filtrate and pulp after cooking during the trial.

Koeajon tarkoitus oli lisäksi nostaa keittoliipeän RH/HH-suhdetta ja samalla pyrkiä alentamaan suhdetta pesuliipeässä, jotta hartsihapoista saataisiin optimaalinen hyöty keitinpesussa. Kuvassa 28 on esitetty RH/HH-suhde keittoliipeässä ja pesuliipeässä. Parhaimmalle tasolle myös tässä tarkastelussa suhde on saatu koepisteissä hi-heat 2 ja vuopesu. Näissä pisteissä molempien lipeiden suhteet osuvat optimialueen ylärajalle, jolloin misellien muodostuminen on optimaalista ja hartsihappoja ei mene turhaan haihduttamolle. Palautuspisteessä pesuliipeän suhde nousi takaisin alkuperäiselle tasolle, mutta keittoliipeän suhde ei juuri laskenut.





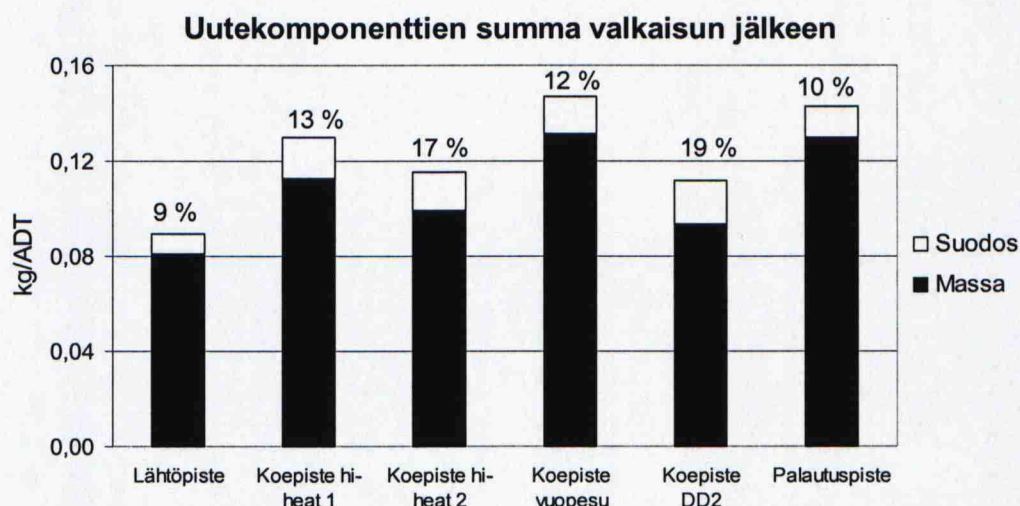
Kuva 28. RH/HH-suhteen kehittyminen keitto- ja pesulipeässä koeajon aikana.

Figure 28. The development of the FA/RA ratio in the cooking liquor and washing liquor during the trial.

Ca-sitoutuneiden rasva- ja hartsihappojen määrissä ei ollut havaittavissa merkittäviä muutoksia koeajon aikana muutamia poikkeuksia lukuun ottamatta. Ottaen huomioon määrittelyn epätarkkuuden ei niiden perusteella voida kuitenkaan tehdä johtopäätöksiä.

Koeajon aikana esiintyi kuivauskoneella roskaongelmia. Ongelmat alkoivat koepisteessä vuopesu, jossa annostusta siirrettiin vuopesurille ja samalla vähennettiin dispergointiainemäärä DD2-pesurilta. Kuitulinjalla ei kuitenkaan havaittu minkäänlaisia roskaongelmia ja myös kartonkitehtaalla roskat olivat alhaisella tasolla. Syy kuivauskoneen roskaongelmiin saattaa siis olla myös muissa tekijöissä. Roskaongelmien alkaessa valkaistun massan pH oli laskenut alle 3, kun se tavallisesti on noin 4,5. Tämä saattaa aiheuttaa rasvahappojen saostumista kuivauskonetta edeltävissä varastotorneissa. Osasyynä kuivauskoneen ongelmiin olivat myös  $\text{CaCO}_3$ -saostumat, joita oli päässyt prosessiin haihduttamon ongelmien vuoksi.

Ongelmaa kuivauskoneella lisäsi se, että koeajon aikana valkaistun massan suodoksen rasvahappopitoisuus kasvoi. Kokonaisuutepitoisuus pysyi valkaistussa massassa keskimäärin samana, mutta rasvahappoja siirtyi massasta suodokseen tavallista enemmän. Tämä johtuu massan paremmasta peseytyvyydestä. Syy siihen, että rasvahapot eivät poistu suodoksesta pesuveteen on DD-pesurissa, jonka kapasiteetti ei riitä suodosten täydelliseen vaihtumiseen pesun aikana. Kuvassa 29 on esitetty uuteainekomponenttien summa valkaistussa massassa ja suodoksessa. Suodos sisältää ainoastaan rasvahappoja. Voidaan havaita, että rasvahappojen osuus suodoksessa väheni palautuspisteessä, mutta roskaongelmat eivät silti poistuneet. Suodoksen rasvahapot eivät siis yksin selitä ongelmaa kuivauskoneella.



Kuva 29. Uutekomponenttien jakautuminen suodokseen ja massaan valkaistussa massassa sekä suodoksen osuus kokonaismäärästä prosenttiosuutena.

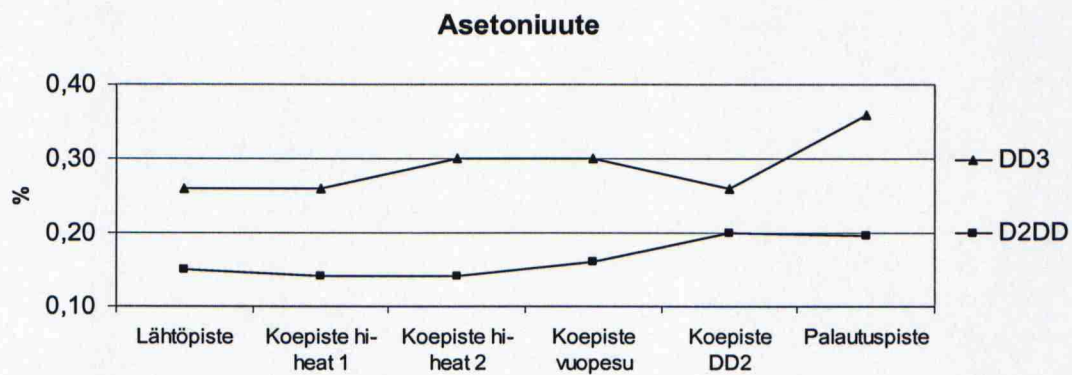
Figure 29. The distribution of the extractives into pulp and filtrate after bleaching and the percentage share of the filtrate.

Eräs syy roskaongelmiin saattoi olla dispergointiaineen vähentäminen. Tämän vuoksi dispergointiaineannos palautettiin takaisin alkuperäiselle tasolle DD2:lla. Myös myöhemmin koeajon jälkeen, kun dispergointiaineen annostelu DD2:lle ei ollut toiminnassa, havaittiin välittömästi roskaongelmia sekä kuivauskoneella että kuitulinjalla. Dispergointiaineen vähentäminen DD2-pesurilta ei siis ole mahdollista.



Kuten jo aiemmin on todettu, näin pitkän ajanjakson aikana tehdyn koeajon tuloksiin vaikuttavat myös muut ulkoiset tekijät. Tämän vuoksi koeajon jälkeen tehtiin palautuspiste ja monissa määrittelyksissä olikin huomattavissa, että koeajon aikana tapahtuneet vaihtelut voidaan katsoa kuuluviksi normaaliin vuodenaajoista sekä muista olosuhdemuutoksista johtuvaan vaihteluun. Lisäksi on syytä huomioida koeajon aikana tehdyt suuremmat muutokset prosessiparametreissa. Kappatavoitetta nostettiin koepiste hi-heat 2:n aikana ja kappaluku oli koko loppujakson lähtöpistettä korkeammalla. Keitinpesun pesukierron määrää laskettiin ensimmäisen koepisteen aikana, jolloin keitinpesun tehokkuus laski. Happivaiheen lämpötilaa nostettiin koepiste DD2:n aikana ja se laskettiin takaisin alkuperäiselle tasolle palautuspisteen aikana. Kuivauskoneella esiintyneiden ongelmien aikana tehtiin lisäksi muutoksia kuivauskoneen suodosten palautuksessa linjalle sekä valkaistun massan pH:ssa.

Kuvassa 30 on esitetty tutkimuskeskuksella mitatut asetoniuutteet koeajon aikana DD3- ja D2DD-massoista, jotka siis vastaavat tehtaalla otettavia uutenäytteitä (lajiteltu- ja valkaistu massa). Poikkeuksena kuitenkin se, että tehtaalla tehty asetoniuute tehdään suodatetusta massa-arkista, joka ei siis sisällä juuri lainkaan suodosta. Tutkimuskeskuksella uute tehdään 45 % kuiva-aineessa olevasta massakakusta. Tutkimuskeskuksella määritettävään uuteainepitoisuuteen vaikuttaa näin ollen myös suodoksen sisältämä uute. Tutkimuskeskuksen asetoniuute kuvaakin siis paremmin massan ja suodoksen kokonaisuutepitoisuutta. Uutetason muuttuminen koeajojakson aikana tehtaalla nähdään asetoniuutteen nousuna kuvassa 30 verrattaessa lähtöpistettä sekä palautuspistettä. Tähän uutetason nousuun vaikuttavat monet eri tekijät. Osasyinä on jo aiemmin mainitut muutokset prosessissa ja tärkeä merkitys on myös mm. kuorinnalla.



Kuva 30. Uuteainepitoisuuden kehitys tutkimuskeskuksella mitatuissa lajitellun massan ja valkaistun massan uutteissa koeajon aikana.

Figure 30. The development of the extractive content in the screened pulp and bleached pulp measured at the research centre during the trial.



## 11.3 Dispergointiainekoeajo

### 11.3.1 Näytteet ja koeajosuunnitelma

Nonionisen dispergointiaineen annostelua vähennettiin DD1-pesuveteen minimiannosmäärän löytämiseksi. Ensimmäisessä koepisteessä annostus vähennettiin puoleen ja toisessa annostelu lopetettiin kokonaan. Samalla kun annostusta vähennettiin DD1:ltä, siirrettiin DD3:n annostelupaikka pesuvesi 2:sta paluusuodokseen ja annostusta nostettiin 18 %. Kokonaisannosmäärä putosi näin ollen koeajon aikana 20 %.

Molempien koepisteiden jälkeen otettiin näytteet massoista sekä lipeistä. Koepisteen annettiin tasapainottua viikon ajan ennen näytteenottoa. Ensimmäinen koepiste aloitettiin 19.7.2004. Tätä pistettä vastaavat näytteet otettiin 26.7.2004. Toinen koepiste aloitettiin 2.8.2004 ja näytteet otettiin 9.8.2004.

### 11.3.2 Tulokset ja niiden tarkastelu

Tehtaalla mitatut asetoniuutteet lajitellusta massasta sekä valkaistusta massasta eivät muuttuneet koeajon aikana. Taulukossa 8 voidaan nähdä näiden uutteiden keskiarvot koeajon aikana sekä vuositasolla ja kesäkuun sekä elokuun kuukausikeskiarvona.

Taulukko 8. Uutepitoisuudet koeajon aikana.

Table 8. Extractive contents during the trial.

Ajanjakso	Lajiteltu massa (%)	Valkaistu massa (%)
Vuosi 2004	0,25	0,15
Kesäkuu 2004	0,28	0,16
1. koepiste	0,26	0,14
2. koepiste	0,26	0,16
Elokuu 2004	0,26	0,15

Myös tutkimuskeskuksella mitatut asetoniuutteet kaikista massanäytteistä olivat keskimääräisellä tasolla, eivätkä muuttuneet lainkaan pisteiden välillä.

Tehtaalla mitatut valkaistun massan roskatasot vähenivät koeajon aikana. Taulukossa 9 on esitetty roskatasot koeajon aikana sekä vuositasolla ja kesäkuun sekä elokuun kuukausikeskiarvoina. Tuloksista nähdään myös, että roskataso on pysynyt hyvin alhaisella tasolla koko elokuun ajan.

Taulukko 9. Roskamäärät koeajon aikana.

Table 9. The amount of dirt during the trial.

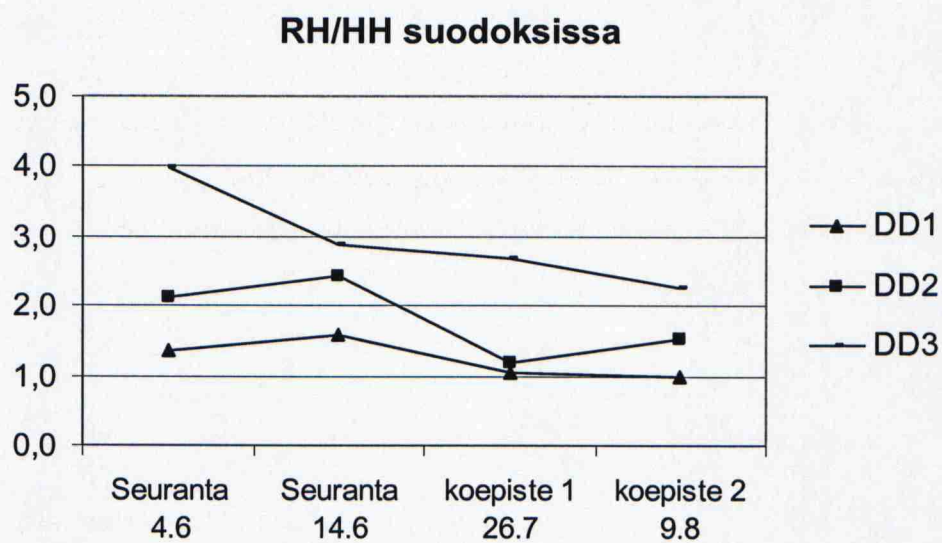
Ajanjakso	Isot roskat (kpl/kg)	Kaikki roskat (kpl/kg)
<b>Vuosi 2004</b>	6,3	26,5
<b>Kesäkuu 2004</b>	12,4	55,3
<b>1. koepiste</b>	3,5	12,1
<b>2. koepiste</b>	1,5	6,7
<b>Elokuu 2004</b>	2,9	7,6

DD1-massan uutekoostumuksessa ei tapahtunut suuria muutoksia koeajojen aikana. Hartsihappopitoisuus DD1-suodoksessa kasvoi hieman ja kokonaisrasvahappopitoisuus puolestaan laski. Sterolit siirtyivät hieman paremmin massasta suodokseen. Ca-sitoutuneiden saippuoiden määrässä ei havaittu merkittävää muutosta. Koska sterolit ja rasvahapot peseytyivät pois vähintään yhtä hyvin kuin aikaisemminkin, voidaan katsoa, ettei pihkanhallinta-aineen poistamisesta aiheutunut haittaa prosessille.

Kuvassa 31 on esitetty RH/HH-suhteen kehitys koepisteiden aikana verrattuna aiemmin tehtyihin seurantamittauksiin. Suurempi määrä hartsihappoja DD1-suodoksessa muutti RH/HH-suhdetta ruskean puolen pensureilla. DD1-pesurilla suhde on optimin alarajalla, DD2:lla suhde on optimialueella ja DD3-pesurillakin suhde on tullut alaspäin. Tämän johdosta voidaan päätellä, että dispergointiaineen poistaminen edisti optimaalisen RH/HH-suhteen syntymistä. Toisaalta myös dispergointiaineiden on eräissä tutkimuksissa todettu voivan edistää misellien muodostusta /22/. Asetoniutemittauksista kuitenkin nähdään, ettei uutetilanne huonontunut annostelun



lopettamisen jälkeen. Tuloksissa täytyy kuitenkin ottaa huomioon, että DD3:n annostelupaikkaa ja annosmäärää muutettiin koeajon alussa. Tällä on myös merkitystä siihen, ettei tilanne huonontunut vähennettäessä annostusta DD1:ltä.



Kuva 31. RH/HH-suhteet ruskean puolen suodoksissa koeajon aikana.

Figure 31. FA/RA ratio in brown stock filtrates during the trial.

# 11.4 Seisokkitilanteet

## 11.4.1 Haastattelututkimus

Uuteaineiden käyttäytymistä seisokkien jälkeen selvitettiin tekemällä haastattelututkimus Imatran tehtaiden lisäksi neljällä koivusulfaattia valmistavalla tehtaalla (A, B, C ja D). Tehtaista neljällä on jatkuvatoiminen keitin ja tehtaalla B on eräkeitin. Tehtaat A, C ja D ajavat vaihtoajoa havulla ja koivulla. Kaikilla tehtailla mitataan asetoniuute täysvalkaistusta massasta vähintään kerran päivässä. Lisäksi Imatralla mitataan pitoisuutta ruskealta puolelta lajitellusta massasta. Imatralla valkaistun massan uutteen vuosikeskiarvo on 0,14 %. Tehtailla A ja B uute on 0,20 % tuntumassa, tehtailla C ja D puolestaan 0,08 % tai alle. Taulukossa 10 on esitetty tehtaiden käyttämät pihkanhallintakeinot.

Taulukko 10. Tehtaiden pihkanhallintakeinot.

Table 10. Pitch control measures at the mills.

Tehdas	Hartsisaippua	Dispergointiaine	Havulipeä / Mäntyöljy	Talkki	Muita keinoja
Imatra	keitto ja pesu	pesu	havulipeä		
Tehdas A	keitto	pesu ja valkaisu			
Tehdas B	keitto	pesu ja valkaisu			
Tehdas C		pesu	mäntyöljy	käytössä	
Tehdas D		pesu	mäntyöljy	käyttö lopetettu	eukalyptus, pesupuristin

Imatralla uutetasot ovat seisokkien jälkeen lajitellussa massassa korkealla jopa kymmenen päivän ajan. Valkaistulla massalla ei kuitenkaan ole samaa ongelmaa. Tehtailla A ja C ei ole havaittu ongelmia seisokkien jälkeen. Tehtaalla B uutteen ovat olleet alhaiset seisokkien jälkeen johtuen puhtaista vesikiirroista. Tehtaalla D on havaittu seisokkien jälkeen suurempaa hajontaa uutepitoisuuksissa sekä tavallista korkeampia arvoja. Taulukossa 11 on esitetty uutepitoisuudet tehtaalla A ja Imatralla vuosikeskiarvoina, heinäkuun keskiarvoina sekä juhannusseisokkien jälkeisten päivien keskiarvoina. Tehtaalla A massa on ollut heinäkuun tasoa puhtaampaa



seisokin jälkeen. Imatralla ruskealla puolella seisokin jälkeen uutepitoisuudet ovat olleet hyvin korkeita, mutta valkoisella puolella uuteongelmaa ei ole havaittavissa.

Taulukko 11. Uutepitoisuudet kahdella tehtaalla.

Table 11. Extractive content at two pulp mills.

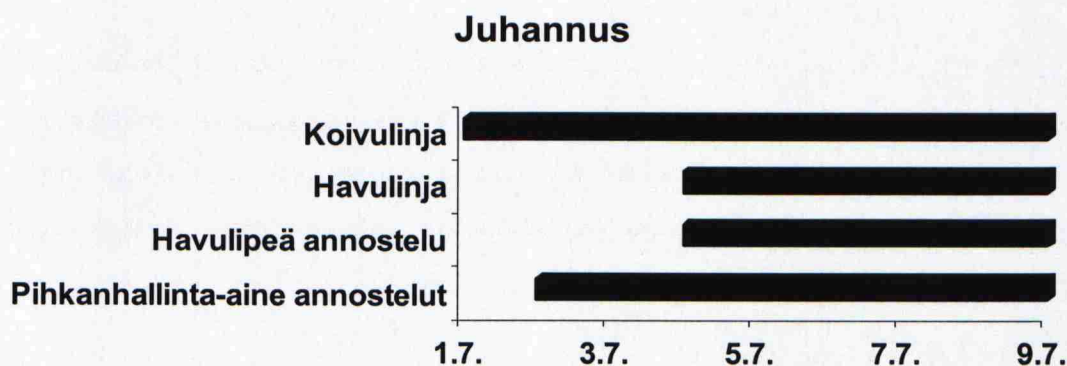
Ajankohta	Tehdas A	Imatra	
	Valkaistu massa (%)	Ruskea massa (%)	Valkaistu massa (%)
Keskiarvo 2003	0,23	0,30	0,16
Keskiarvo heinäkuu 2003	0,27	0,30	0,16
Keskiarvo 10 päivää juhannusseisokin jälkeen 2003	0,23	0,38	0,16
Keskiarvo 2004	0,21	0,25	0,15
Keskiarvo heinäkuu 2004	0,25	0,28	0,16
Keskiarvo 10 päivää juhannusseisokin jälkeen 2004	0,22	0,31	0,15

Suurimmat vaihtelut uuteaineissa katsotaan johtuviksi vuodenaikavaihteluista kaikilla tehtailla. Ongelmia seisokkien yhteydessä kokeneilla tehtailla ei ole tehty kartoituksia ongelman selvittämiseksi eikä toimenpiteitä ongelman poistamiseksi.

#### 11.4.2 Juhannusseisokki 2004

Kuitulinja 3:n juhannusseisokki alkoi 18.6.2004 klo 18:00. Takaisin jatkuvaan tuotantoon kuitulinjalla päästiin 1.7.2004 klo 23:00. Havulipeän annostelu imeytykseen päättyi 18.6.2004 ja jatkui 4.7.2004 kuitulinja 2:n seisokin mukaisesti. Pihkanhallinta-aineiden annostelut olivat normaalilla tasolla heti 2.7.2004 tuotannon alkaessa. Käynnistysaikataulu on esitetty kuvassa 32.

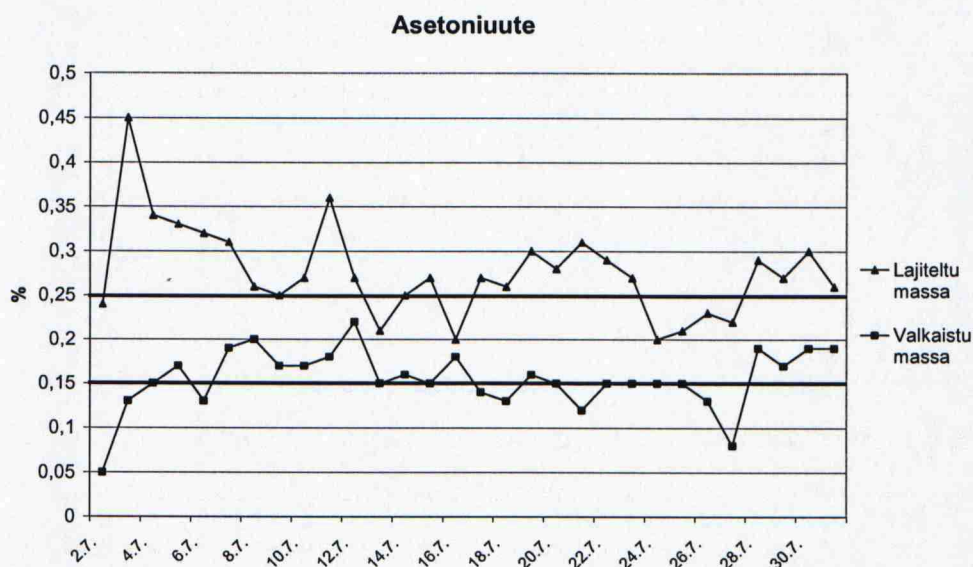
Ensimmäiset näytteet linjalta otettiin 2.7. aamu- ja iltapäivällä. Näytteitä ei otettu kokoomanäytteinä. Seuraavalla viikolla näytteitä otettiin 5.7., 6.7. ja 9.7. Nämä näytteet otettiin kokoomanäytteinä. Havumustalipeästä ei otettu näytteitä juhannuksen jälkeen johtuen seisokkitöistä näytteenottopaikalla.



Kuva 32. 2004 juhannusseisokin käynnistysaikataulu.

Figure 32. Timetable after midsummer stoppage 2004.

Kuitulinjalla oli havaittavissa juhannusseisokin jälkeen sama ongelma kuin aikaisemminkin. Lajitellun massan uutetaso pysytteli korkealla noin kymmenen päivän ajan tuotannon käynnistyttyä jälkeä. Valkaistun massan uutuksessa ei havaittu vastaavaa. Kuvassa 33 nähdään tehtaalla määritetyn uutteen kehitys tuotannon käynnistyttyä sekä uutteen vuosikeskiarvot.

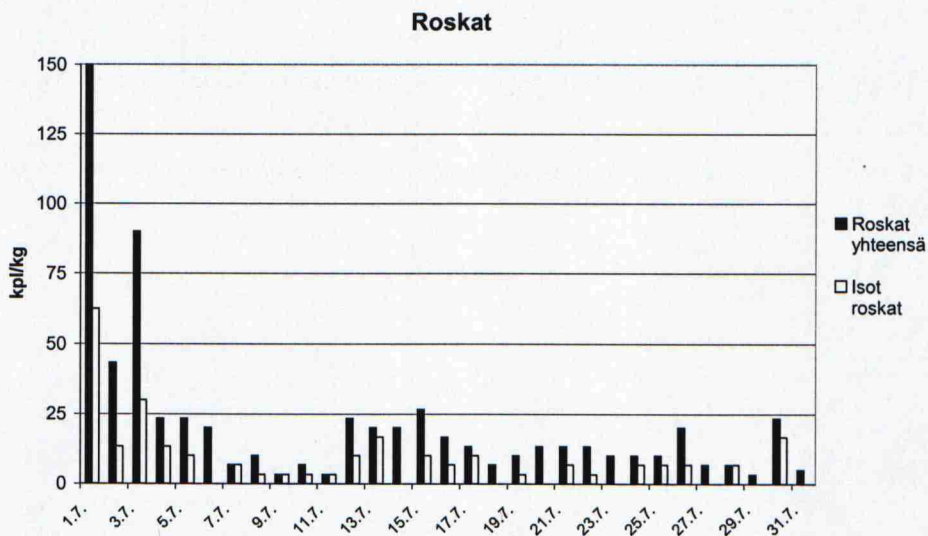


Kuva 33. Tehtaalla määritetty uuteainepitoisuus lajitellussa- ja valkaistussa massassa heinäkuun aikana.

Figure 33. The extractive content in screened pulp and bleached pulp measured at the mill in July.



Roskien määrä valkaistussa massassa oli suuri heti seisokin jälkeisinä päivinä. Roskataso palautui normaaliksi noin kolmen päivän kuluessa. Kuvassa 34 on esitetty kokonaisroskamäärä sekä isojen roskien määrä juhannuksen jälkeen.

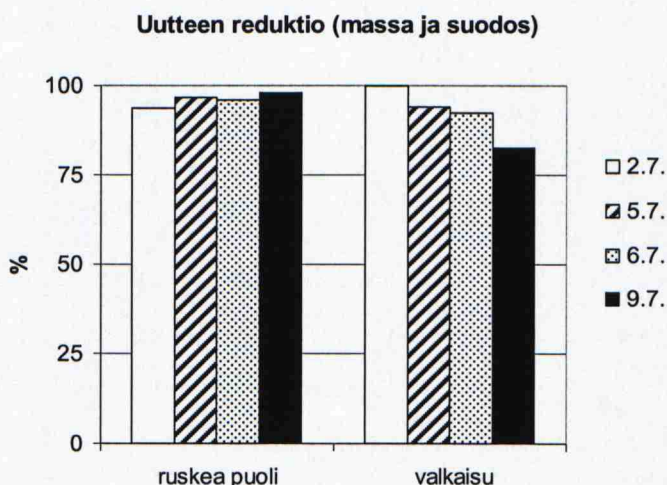


Kuva 34. Tehtaalla määritetyt roskamäärät valkaistussa massassa heinäkuun aikana.

Figure 34. The amount of dirt in the bleached pulp in July measured at the mill.

### 11.4.2.1 Tulokset ja niiden tarkastelu

Uuteaineidenpoistuminen heti seisokin jälkeen oli heikkoa erityisesti DD2- ja DD3-pesureilla. Kuitenkin valkaisuissa uuteaineet poistuivat keskimääräistä tehokkaammin erityisesti ensimmäisessä valkaisuvaiheessa, mikä korjasi uutetasoa valkaistussa massassa. Tilanne palautui normaalille tasolle 9.7.2004 eli viikko käynnistyksen jälkeen. Kuvassa 35 on nähtävissä massan ja sen sisältämän suodoksen uutteen reduktio ruskealla puolen pesuissa ja happivaiheessa sekä valkaisuissa. Reduktiossa ei ole huomioitu Ca-sitoutuneita rasva- ja hartsihappoja.

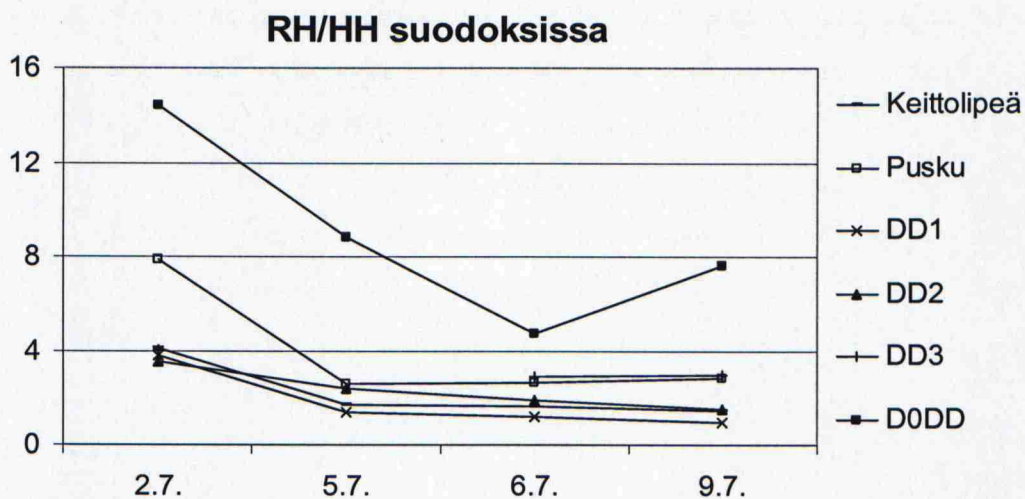


Kuva 35. Uutteen reduktio massassa ja sen sisältämässä suodoksessa ruskealla puolella ja valkaisuissa juhannusseisokin jälkeen.

Figure 35. The reduction in the extractive content in pulp and its filtrate after the midsummer stoppage.

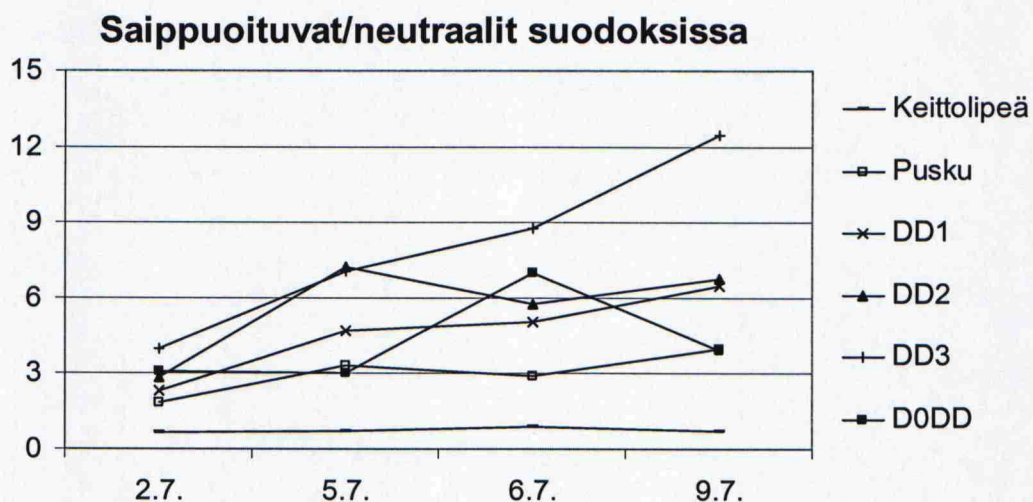
Syy uuteaineiden huonoon poistumiseen löytyy tutkittaessa rasvahappojen suhteita hartsihappoihin sekä saippuoituvien suhdetta neutraaleihin massojen suodoksissa. Kuvissa 36 ja 37 on tarkasteltu näitä suhteita niiden massojen suodoksissa, joissa misellin muodostumista tapahtuu. Tarkastelussa on huomioitu myös D0DD-massa. 2.7.2004 otetuissa näytteissä ovat suhteet optimitason ulkopuolella lähes kaikissa näytteissä. 9.7.2004 suhteet ovat puolestaan optimitasolla lukuun ottamatta puskun, DD3:n ja D0DD:n RH/HH-suhteita. Niissäkin suunta on kuitenkin ollut oikea.





Kuva 36. RH/HH-suhteet suodoksissa juhannusseisokin jälkeen.

Figure 36. RA/FA ratios in the filtrates after the midsummer stoppage.

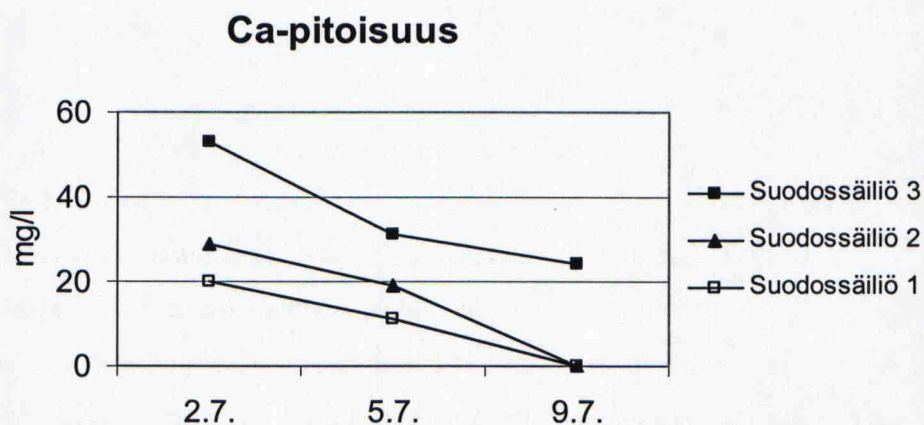


Kuva 37. Saippuoituvien uuteaineiden suhde neutraaleihin suodoksissa juhannusseisokin jälkeen.

Figure 37. The ratios between saponifiables and neutrals after the midsummer stoppage.

Hartsihappoja ei saavu prosessiin puun mukana, vaan kaikki hartsihapot lisätään havumustalipeän ja hartsisaippuan muodossa. Hartsisaippua-annostelu on ollut normaalilla tasolla heti seisokin jälkeen, mutta havumustalipeän annostelu on aloitettu vasta 4.7.2004. Onkin havaittavissa, että RH/HH-suhteet ovat parantuneet huomattavasti jo 5.7.2004. Uuteongelman syy seisokin jälkeen on mäntylipeän puutteessa. Tutkittaessa prosessitietoja myös aiemmilta seisokeilta, havaittiin sama ilmiö.

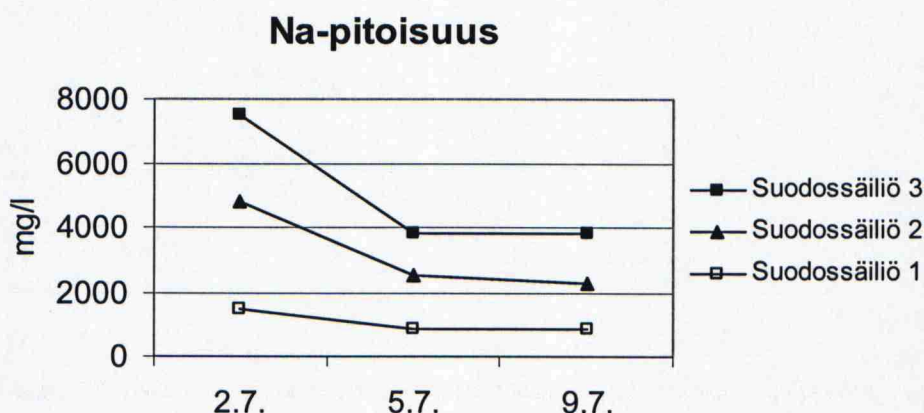
2.7.2004 otetuissa näytteissä oli merkittäviä eroja toisiin näytteisiin nähden Ca- ja Na-pitoisuuksissa. Kuvissa 38 ja 39 nähdään Ca- ja Na-pitoisuuden kehitys ruskean puolen suodoksissa seisokin jälkeen. Kalsiumia oli runsaasti ruskean puolen suodoksissa pesulipeässä, DD1:llä, DD2:lla ja DD3:lla sekä suodossäiliöissä. Suodossäiliöissä pitoisuudet olivat korkeita vielä 5.7.2004 otetuissakin näytteissä, sillä niissä pitoisuudet tasoittuvat hitaammin. Kalsiumpitoisuudet massoissa olivat normaalilla tasolla. Natriumia oli paljon puskun, DD1:n, DD2:n ja DD3:n suodoksissa sekä pesulipeässä. Valkoisella puolella D2DD:llä suodoksen Na-pitoisuus oli kuitenkin muita näyttekertoja alhaisempi. Massoissa oli nähtävissä sama ilmiö, mutta käännepiste oli DD3:lla, eli Na-pitoisuudet olivat korkeita ennen sitä ja alhaisia sen jälkeen. Ionivahvuus on näin ollen ollut korkea ruskealla puolella ja matala valkoisella. Korkea ionivahvuus ruskean puolen pesussa haittaa misellien muodostumista /16/. Tarkkaa ionivahvuutta ei näiden tietojen perusteella voida laskea. Tiedetään kuitenkin, että liian korkea ionivahvuus aiheuttaa rasva- ja hartsihappojen saostumisen nestekiteinä. Tätä ilmiötä edistää lisäksi 2.7. otettujen näytteiden korkea RH/HH-suhde. Alhainen ionivahvuus valkaisussa on saattanut puolestaan edistää misellien muodostumista EOP-vaiheessa, jolloin uutteen ovat peseytyneet keskimääräistä paremmin tässä vaiheessa. Kuvasta 35 voidaankin havaita, että 2.7.2004 uutteen reduktio valkaisussa oli 100 %. Asetoniute 2.7.2004 D2DD-massalle oli myös alle 0,05 %, kun keskimäärin D2DD-massan asetoniute on 0,17 %.



Kuva 38. Ca-pitoisuus ruskean puolen suodossäiliöissä juhannusseisokin jälkeen.

Figure 38. Ca content in the brown stock filtrate tanks after midsummer stoppage.





Kuva 39. Na-pitoisuus ruskean puolen suodossäiliöissä juhannusseisokin jälkeen.

Figure 39. Na content in the brown stock filtrate tanks after midsummer stoppage.

Valkaisun alhainen ionivahvuus johtuu siitä, että seisokin jälkeen lähdetään liikenteeseen puhtailla suodoksilla ja kestää oman aikansa ennen kuin suodoksiin syntyy normaali ionitasapaino. Ruskean puolen korkeat arvot sen sijaan ovat vaikeammin selitettävissä. Aikaisemmissa tutkimuksissa linjalla on todettu, että noin 70 % kalsiumista saapuu keittoon hakkeen mukana, noin 25 % pesulipeän mukana ja loput lähinnä valko- ja havumustalipeän mukana /20/. Natriumista puolestaan yli 60 % saapuu valkolipeän mukana, noin 25 % pesulipeän mukana ja loput lähinnä havumustalipeän mukana /20/. Hakkeen voidaan ajatella olevan koostumukseltaan samanlaista sekä ennen että jälkeen seisokin. Voidaan olettaa, että havulipeän koostumus pysyy myös muuttumattomana, kuten todettiin koivun keittolipeälle. Ylimääräisen kalsiumin ja natriumin on tultava täten prosessiin valkolipeän mukana. Seisokin jälkeen on valkolipeän koostumuksessa oletettavasti eroa normaalitilanteeseen nähden.

### 11.5 Mustalipeäkartoitus

Mustalipeänäytteitä otettiin haihduttamolta kahtena päivänä. Näytteet otettiin Kuitulinja 2:n (KL2) ja Tainion mustalipeistä sekä haihduttamo viiden syöttö- ja välilipeästä. Näytteistä analysoitiin uutekomponenttijakaumat, anionisuus, kuiva-ainepitoisuus sekä ligniini- ja hemiselluloosapitoisuus. Toisena näytteenottopäivänä tapahtui kuitenkin virhe mustalipeänäytteiden näytteenotossa, jonka johdosta KL2:n ja Tainion mustalipeänäytteet eivät olleet normaalilla tasolla. KL2:n mustalipeästä on kuitenkin tehty anionisuus- ja kuiva-ainemittauksia koko työn ajan ja niiden perusteella voidaan arvioida mustalipeäkoostumuksen normaalia vaihtelua.

Tainion mustalipeän ligniinipitoisuus on samalla tasolla KL2:n kanssa, mutta hemiselluloosapitoisuus on hieman alhaisempi. Anionisuus ja kuiva-aine ovat samalla tasolla. Tainion mustalipeän RH/HH-suhde on samalla tasolla kuin KL2:lla tai jopa hieman alhaisempi. Lisäksi Tainion mustalipeän saippuoituvien uuteaineiden suhde neutraaleihin on yli kolme, kun se KL2:lla on keskimäärin ollut alle kolme. Tainion mustalipeä sisältää siis vähemmän neutraaleja komponentteja. Näiden havaintojen perusteella Tainion mustalipeää voidaan erinomaisesti käyttää korvaamaan KL2:n mustalipeää, sillä ainoastaan Tainion mustalipeän hemiselluloosapitoisuus on alhaisempi kuin KL2:n (Taulukko 12).

Taulukko 12. KL2:n ja Tainion mustalipeiden vertailu.

Table 12. The comparison between FL2 and Tainio black liqueurs.

Ominaisuus	KL 2	Tainio
Ligniiniipitoisuus (g/l)	52	55
Hemiselluloosapitoisuus (g/l)	4,63	3,36
Anionisuus (mekv/l)	117	120
Kuiva-ainepitoisuus (%)	14,6	14,7
RH/HH	1,1	0,8
Saippuoituvat/neutraalit	2,5	4,3

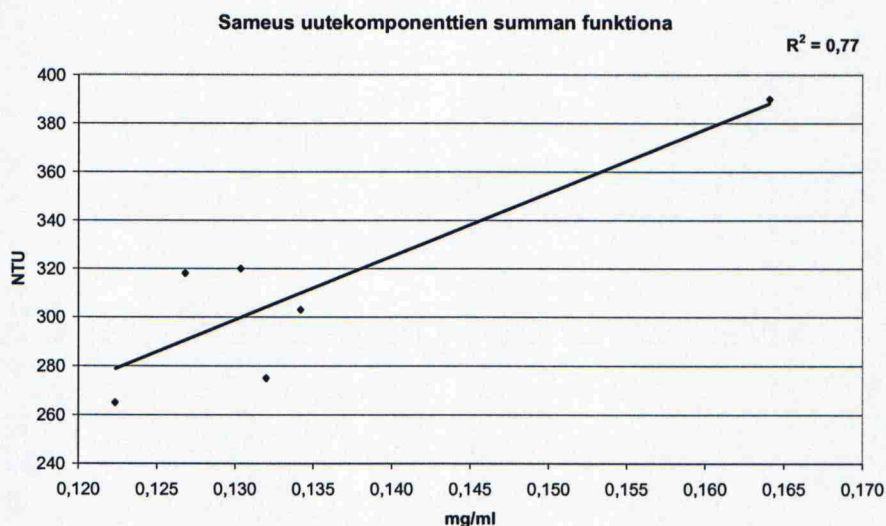


Syksyn aikana tehtyjen mustalipeän anionisuusmittausten keskihajonta oli 6 mekv/l. Tämä on laskettu yhdentoista näytteen perusteella. Välilipeälle ja syöttölipoelle määritetyt analyysitulokset löytyvät liitteestä 10.

Mustalipeän teho koivukeiton pihkanpoistossa johtuu sen sisältämistä hartsihapoista. Pihkanpoistotehokkuutta voidaan olettaa parantavan myös sen sisältämä ligniini ja hemiselluloosa, joiden on todettu toimivan pihkaa dispergoivina aineina /18, 43/. Anionisuus korreloi hyvin ligniinipitoisuuden kanssa, mikä johtuu sulfaattiligniinin sisältämistä negatiivisista varauksista /1/. Anionisuuden mittaaminen on yksinkertaisempaa kuin ligniinipitoisuuden mittaaminen ja sen mittaaminen olisi mahdollista myös tehtaan laboratoriossa.

## 11.6 Uuteainepitoisuuden määrittäminen DD3-suodoksen sameuden avulla

Hartsisaippuakoeajon aikana uutepitoisuutta arvioitiin päivittäin mittaamalla DD3-pesurin pesusuodoksen (suodossäiliö 1) sameutta. Hartsisaippuakoeajon näytteenottopäivinä mitattiin lisäksi suodoksen uutekomponenttijakauma. Näiden tulosten perusteella haluttiin arvioida sameuden käyttökelpoisuutta ruskean puolen uutteen mittana. Kuvassa 40 on esitetty DD3-suodoksen sameus uutekomponenttien summan funktiona. Korrelaatiokerroin on 0,77.

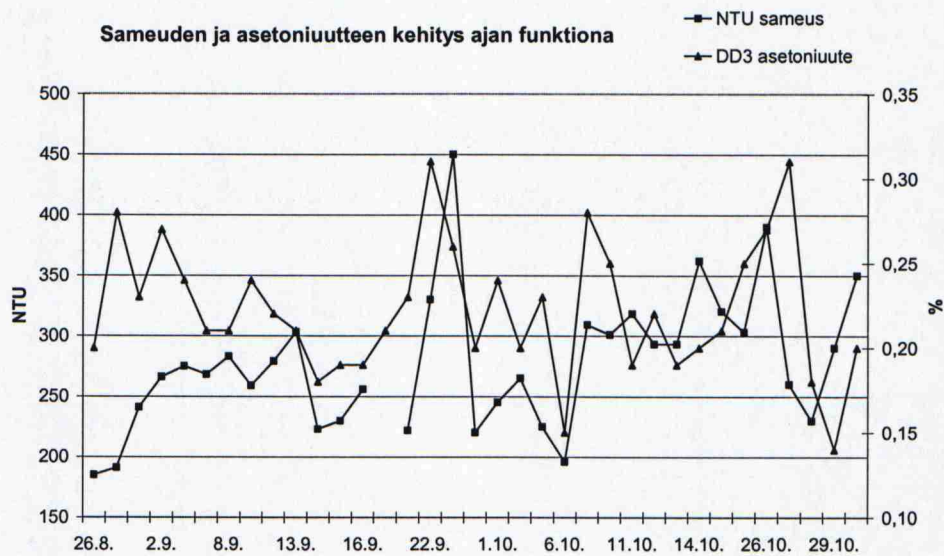


Kuva 40. Sameus uutekomponenttien summan funktiona.

Figure 40. Turbidity as a function of the extractive components.

Tehtaalla havaittiin sameuden korreloivan melko hyvin DD3-massasta mitatun uutepitoisuuden kanssa pienellä viiveellä. Kuvassa 41 on esitetty sameus ja uutepitoisuus koeajojakson ajalta. Mittauksia ei ole tehty kaikkina päivinä.





Kuva 41. Lajitellun massan suodoksen sameuden ja lajitellun massan asetoniuutteen kehitys ajan funktiona.

Figure 41. The development of the turbidity of screened pulp filtrate and acetone extractive content of the screened pulp as a function of time.

## 12 YHTEENVETO

Neutraaliaineen solubilisaatio rasva- ja hartsihapposaippuoiden muodostamiin miselleihin on tehokkainta, kun RH/HH-suhde on välillä 1-2 ja saippuoituvien uuteaineiden suhde neutraaleihin on suurempi kuin kolme. Solubilisaatioon vaikuttavat lisäksi prosessiolosuhteet. Keittimen korkeassa lämpötilassa ja ionivahvuudessa rasva- ja hartsihapposaippuat saostuvat nestekiteinä. Keittimen hi-heat-pesussa ja sitä seuraavissa pesuissa ionivahvuus massassa laskee ja rasva- ja hartsihapposaippuoiden muodostamat nestekiderakenteet liukenevat ja muodostavat misellejä. Misellien muodostuminen on mahdollista pesemön alkupäässä, jossa pH on korkea. Voidaan kuitenkin olettaa, että misellejä muodostuu vielä lajittamollakin sekä EOP-vaiheen jälkeisellä pesurilla.

Pihkanhallinnassa käytetään lisäaineina dispergointiaineita, jotka ehkäisevät pihkasaostumia ja edistävät rasva- ja hartsihapposaippuamisellien muodostumista. Pihkasaostumien muodostumista ehkäisee myös ligniini ja hemiselluloosat. Tehokkaalla pesemöllä nämä peseytyvät jo pesun alkuvaiheissa niin tehokkaasti pois, että lisäaineiden käyttö on tarpeellista. Dispergointiaineiden käyttö aiheuttaa kuitenkin merkittäviä kustannuksia.

Työn aikana kokeiltiin Imatran sellutehtaalla hartsisaippua-annoksen jakamista useampiin annostelupakkoihin. Tarkoituksena oli parantaa pihkan poistumista erityisesti hi-heat-keitinpesussa, mutta myös myöhemmin pesemöllä. Uusiksi annostelupaikoiksi valittiin keitinpesun pesulipeä ja happivaiheen jälkeisen DD-pesurin (DD2) pesuvesi. Tärkeimpinä tavoitteina oli parantaa RH/HH-suhdetta massojen suodoksissa sekä korjata RH/HH-tasapainoa keittimen lipeissä, jottei hartsihappoja turhaan poistuisi keittimestä keittolipeän mukana. Nämä tavoitteet saavutettiin erinomaisesti siirtämällä hartsisaippua annosta imeytyksestä keitinpesuun. Samalla uutetasot laskivat linjalla. Samalla kun annosta painotettiin edemmäs pesuun ja otettiin käyttöön annostelu DD2-pesurille, vähennettiin DD2:lle lisättävän dispergointiaineen määrää. Tässä vaiheessa prosessin hallinta muuttui hyvin hankalaksi ja ongelmia alkoi esiintyä kuivauskoneella. RH/HH-suhteet



pesemöllä laskivat liian alhaisiksi. Uutetasot heilahtelivat myös paljon. Ongelmista johtuen annostukset palautettiin takaisin alkuperäiselle tasolle. Kaikki ongelmat eivät kuitenkaan poistuneet edes tällöin. Ongelmien syy saattaa siis olla muissakin tekijöissä.

Tuloksien perusteella arvioitiin optimaalisen hartsisaippua-annostuksen olevan seuraavanlainen: imeytys 60 %, keitinpesu 30 % ja vuopesu 10 %. Tällaiseen annostelumalliin siirryttiin koeajon päätteeksi. Uutetasot olivat tämän jälkeen kuitenkin hyvin vaihtelevia. Osasyynä tähän olivat ongelmat vaahdonestoaine- ja dispergointiaineiden annosteluissa. Lisäksi keitinpesun hartsisaippua-annostelulinjassa esiintyi ongelmia. Kustannussäästöjä ei koeajon aikana saatu, sillä ongelmien takia ei mitään annostuksia voitu pienentää. Ensimmäisten koepisteiden aikana uutetasot kuitenkin laskivat niin alas, että hartsisaippuan kokonaismäärää olisi voitu pienentää merkittävästi ilman, että laatu olisi kärsinyt. Tällaisia toimenpiteitä ei siis kuitenkaan voitu kokeilla tämän työn aikana.

Vähennettäessä nonionisen dispergointiaineen annostusta vuopesurin jälkeiseltä DD-pesurilta (DD1), ei havaittu muutoksia uutepitoisuuksissa eikä uutekomponenttien jakaumassa pesemöllä. Saostumia ei myöskään esiintynyt roskien muodossa. Tämän työn aikana ei kuitenkaan voitu arvioida, syntyikö prosessilaitteiden pintoihin normaalia enemmän saostumia. Dispergointiainekustannukset laskivat koeajon aikana 20 %.

Juhannuksena kartoitettiin seisokin jälkeen aiheutuneita uuteongelmia. Uuteaineiden poistuminen oli heikkoa pesemöllä. Tähän suurimpana syynä olivat alhaiset hartsihappopitoisuudet, jotka nostivat RH/HH-suhdetta. Alhaisen hartsihappopitoisuuden todettiin aiheutuvan havumustalipeän annostelun puutteesta. Lisäksi heti seisokin jälkeen Na-pitoisuudet massoissa ja suodoksissa olivat hyvin korkeat. Tämä saattoi aiheuttaa rasva- ja hartsihapposaippuoiden saostumisen nestekiteinä, joka myös heikensi uutteen poistumista. Ylimääräisen natriumin katsottiin tulevan prosessiin valkoliipeän mukana. Viidelle tehtaalle tehdyssä haastattelututkimuksessa todettiin, ettei muilla tehtailla ollut vastaavia ongelmia

seisokkien jälkeen. Jatkossa tilannetta voidaan parantaa aloittamalla havulipeän annostelu riittävän ajoissa tai nostamalla hartsisaippua-annostusta imeytyksessä seisokin jälkeisinä päivinä. Lisäksi valkolipeän laatua tulisi tarkkailla seisokin jälkeen.

Tehdyssä mustalipeäkartoituksessa todettiin, että Tainionkosken tehtaalta tulevaa mustalipeää voidaan käyttää korvaamaan tarvittaessa kuitulinja 2:n havulipeää. Tämä on tärkeää tilanteissa, jolloin havulipeää ei ole saatavilla kuten juuri seisokitarkastelussa havaittiin. Myös muiden haihduttamon lipeiden käyttö on mahdollista.

DD3-suodoksesta mitattu sameus korreloi tehtaalla mitattavan ruskean puolen uutepitoisuuden kanssa pienellä viiveellä. Sameuden voidaan katsoa korreloivan melko hyvin näytteestä mitatun uutekomponenttien summan kanssa. Viive tehdasmittaukseen nähden aiheutuukin suodossäiliön suuresta tilavuudesta, jossa pitoisuuden muutos kestää hieman kauemmin. Asetoniuutteen mittausta on pitkä ja työläs analyysi. Tämän vuoksi nopean online-mittauksen kehittäminen parantaisi huomattavasti laadun tarkkailua ja säätöä. Tässä työssä sameus mitattiin suodossäiliöstä lähtevästä linjasta. Jos sameutta mitattaisiin suoraan perurilta lähtevästä suodoslinjasta, voitaisiin saada hyvinkin reaaliaikainen uutteen määritysmenetelmä, jonka avulla prosessia voitaisiin säätää huomattavasti herkemmin.



## 13 EHDOTUKSIA JATKOTUTKIMUKSILLE

Hartsisaippua-annostelun jakamisen hyötyjä ja haittoja tulisi seurata pidemmällä ajanjaksolla. Lisäksi olisi tärkeää selvittää kuivauskoneen roskien todellinen alkuperä ja tarkkailla pH-säädön toimivuutta ennen kuivauskonetta. Uskoisin, että hartsisaippua-annosta voidaan pienentää, jakamalla annostus myös keitinpesuun kuten ensimmäisissä koepisteissä havaittiin. Ennen pysyvän laitteiston hankkimista kannattaa seurata prosessia sekä vanhalla että uudella mallilla. Annostelun toimivuuden kannalta tärkeää olisi siirtää hartsisaippuasäiliö lähemmäksi annostelupisteitä ja laittaa kaikkiin linjoihin omat pumpput, jolloin tukokset linjoissa eivät aiheuttaisi ongelmia kaikissa annostelupisteissä.

Dipergointiaineen annostelun vähentämisen DD1:ltä lopulliset vaikutukset saostumiin tulisi selvittää jouluseisokissa. Mikäli saostumia ei ole syntynyt, ei annostelua kannata jatkaa tähän positioon. DD2-annostelumäärää ei voida enää pienentää lajittamon saostumariskin tähden, mutta DD3-paluusuodoksen minimiannostusta kannattaa vielä hakea. Annostelupisteet ovat todennäköisesti optimaaliset. Saostumaongelmia tällä hetkellä aiheuttaa pääasiassa  $\text{CaCO}_3$ . Jatkossa kannattasikin miettiä olisiko mahdollista muuttaa dispergointiaineen koostumusta niin, että se ehkäisisi näitä saostumia. Tässä ylivoimaiseksi ongelmaksi nousevat todennäköisesti kuitenkin kustannukset. Vaahdonestoaineen annostuksen optimointi olisi myös tärkeää sekä saostumien vähentämisen että kustannusten kannalta.

Merkittävän laadullisen ongelman aiheuttavat havulipeän saantiongelmat kuitulinja 2:n seisoessa. Tämän vuoksi kannattaisi harkita putkilinjojen rakentamista, jolloin havumustalipeän sijasta voitaisiin käyttää Tainionkosken lipeää tai muita haihduttamon lipeitä. Aiemmissa tutkimuksissa on todettu, että havulipeä parantaa myös tuotteen laatua /20/. Havulipeän käytön optimointi keitossa kannattaisi myös suorittaa. Tällöin voitaisiin kenties myös vähentää hartsisaippuan annostelua keitossa.

DD3 suodoksen sameuden mittaamista kannattaisi jatkaa. Lisäksi kannattaisi etsiä paras mahdollinen mittausmenetelmä. Näytteenottopaikka kannattaisi siirtää ennen suodossäiliötä. Mikäli tulokset olisivat näin onnistuneita, kannattaisi suorittaa testejä online-mittaukselle.



# LÄHDELUETTELO

---

- 1 Alen R.: *Structure and Chemical Composition of Wood*, Forest Products Chemistry, toim. Stenius, P., Julk Fapet Oy, Helsinki 2000, Papermaking Science and Technology part 3, s. 11-57
- 2 Sjöström E.: *Puukemia teoreettiset perusteet ja sovellutukset*, Julk. Otakustantamo, Espoo 1982, s. 87-101
- 3 Laamanen L.: Oy Keskuslaboratorio, julkaisematon seloste, 1979
- 4 Kovasin K. & Laxén T.: *Suopaseminaari*, Stora Enso Varkaus, 3.12.2002
- 5 Laamanen L.: Oy Keskuslaboratorio, julkaisematon seloste, 1983
- 6 Ekman R. & Holmblom B.: *The Chemistry of Wood Resin*, Pitch control, Wood Resin and Deresination, Toim. Back E. & Allen L., Julk TAPPI Press, Atlanta 2000, s. 37-76
- 7 Back E. & Ekman R.: *Definition of Wood Resin and its Components*, Pitch control, Wood Resin and Deresination, Toim. Back E. & Allen L., Julk TAPPI Press, Atlanta 2000, s. vii-xi
- 8 Stenius P.: *Macromolecular, Surface and Colloid Chemistry*, Forest Products Chemistry, toim. Stenius, P., Julk Fapet Oy, Helsinki 2000, Papermaking Science and Technology part 3, s. 170-276
- 9 Ström G.: *Physico-chemical Properties and Surfactant Behaviour*, Pitch control, Wood Resin and Deresination, Toim. Back E. & Allen L., Julk TAPPI Press, Atlanta 2000, s. 139-149
- 10 Back E. L.: *Fysikalisk kemiska aspekter på hartsproblem*, Svensk Papperstidning, vol. 72 no. 6, 1969, s. 182-189
- 11 Ödberg et al.: *Surfactant Behaviour of Wood Resin Components: Part2. Solubilization in Micelles of Rosin and Fatty Acids*, Svensk Papperstidning, vol. 88 no. 12, 1985, s. R118-R125
- 12 Palonen H. & Stenius P.: *Liquid Crystalline Phase Behaviour of Pitch Components*, Ytkemi för Skogsindustrin, 24-25.4.1984, s. V100-V102
- 13 Palonen H., Stenius P. & Ström G.: *Surfactant Behaviour of Wood Resin components: The Solubility of Rosin and Fatty Acid Soaps in Water and in Salt Solutions*, Svensk Papperstidning, vol. 85 no. 12, 1982, s. R93-R99
- 14 Back E. L.: *Resin in Suspensions and Mechanisms of its Deposition*, Pitch control, Wood Resin and Deresination, Toim. Back E. & Allen L., Julk TAPPI Press, Atlanta 2000, s.151-183

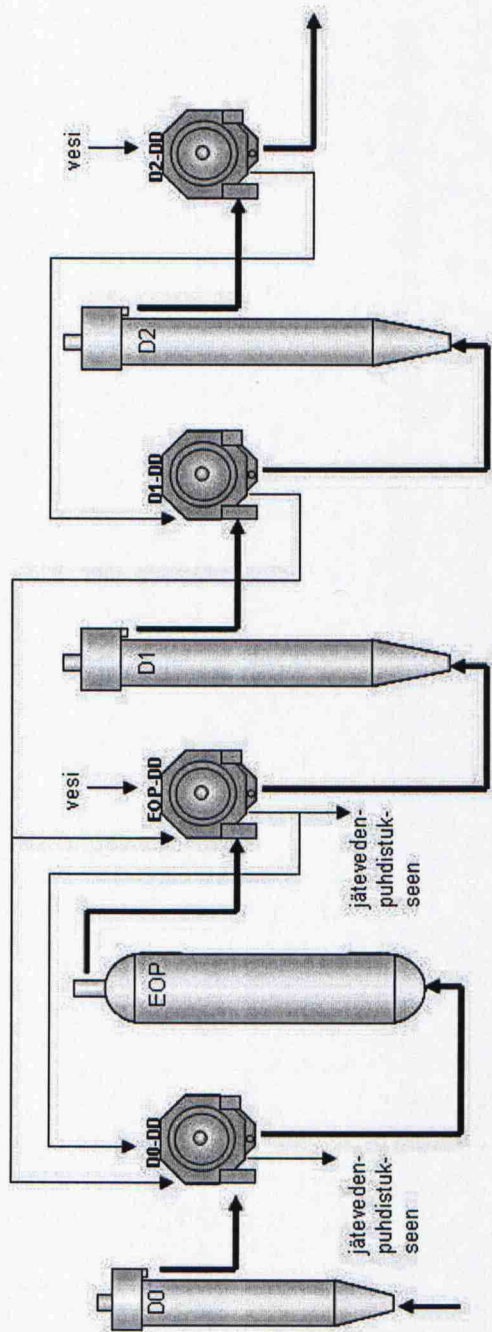
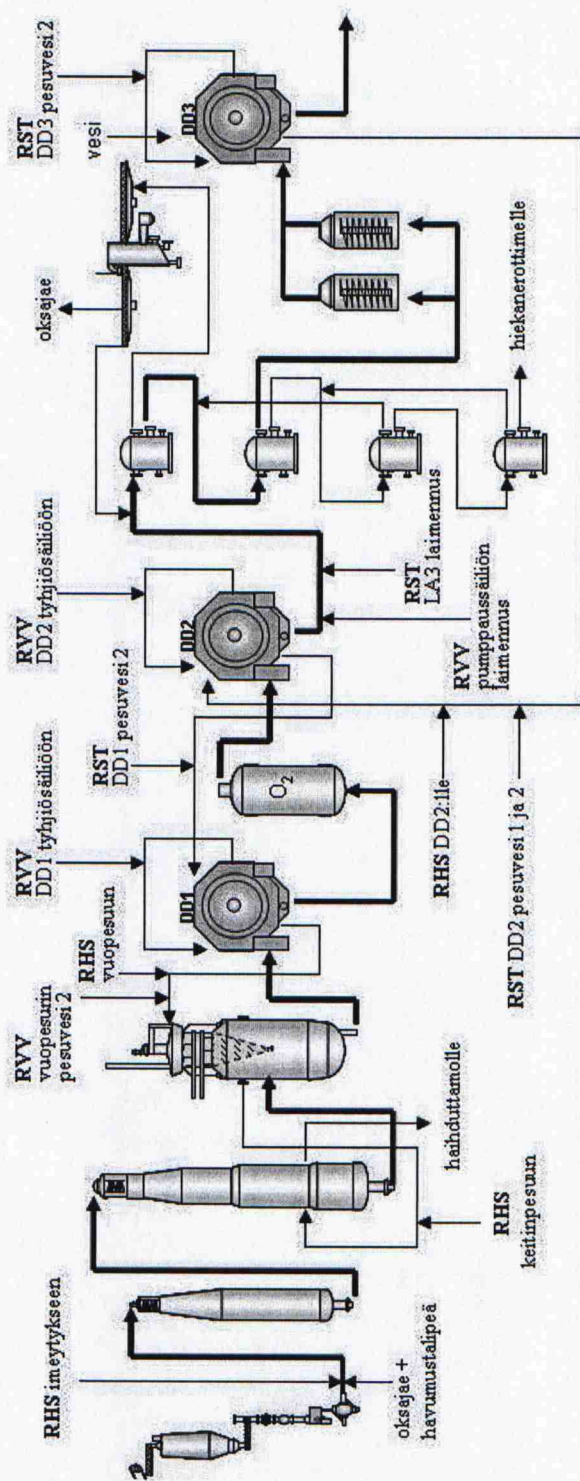
- 
- 15 Allen L. H. & Lapointe C. L.: *Temperature and pH: Important Variables for Deresination in Kraft Brownstock Washing*, Pulp and Paper Canada, vol. 104 no. 12, 2003, s. T294-T297
- 16 Back E. L.: *Deresination in Pulping and Washing*, Pitch control, Wood Resin and Deresination, Toim. Back E. & Allen L., Julk TAPPI Press, Atlanta 2000, s. 205-230
- 17 Björklund-Jansson M.: Oy Keskuslaboratorio, julkaisematon seloste, 2003
- 18 Dunlop-Jones, N. & Allen, L.H.: *The Influence of Washing, Defoamers and Dispersants on Pitch Deposition from Unbleached Kraft Pulps*, Journal of Pulp and Paper Science, vol. 15 no. 6, 1989, s. 235-241
- 19 Ström G., Stenius P., Lindström M. & Ödberg L.: *Surface Chemical Aspects of the Behaviour of Soaps in Pulp Washing*, Nordic Pulp and Paper Research Journal, vol 5 no 1, 1990, s. 44-51
- 20 Lehtimaa T.: *Uuteaineiden käyttäytyminen koivusulfaattisellun valmistuksessa*, Diplomityö, Teknillinen Korkeakoulu, Espoo 2003, 99s
- 21 Olm L.: *Pitch Problems and Their Control in Kraft Mills Using Hardwood from Temperate and Tropical zones: a Literature Survey*, Appita, vol. 37 no. 6, 1984, s. 479-483
- 22 Niemelä Klaus: Oy Keskuslaboratorio, julkaisematon seloste, 2002
- 23 Dickens J. H.: *Dispersants for Pitch Control*, Tappi Journal, vol. 69, no. 12, USA 1986, s. 55-58
- 24 Allen L. H.: *Pitch Control in Pulp Mills*, Pitch control, Wood Resin and Deresination, Toim. Back E. & Allen L., Julk TAPPI Press, Atlanta 2000, s. 265-287
- 25 Nyberg K.: *Koivusellun uutepitoisuuden alentaminen*, Opinnäytetyö, Keski-Pohjanmaan Ammattikorkeakoulu, Kemi 2003, 45s.
- 26 Assarsson A., *Hartsutlösning av sulfatmassa*, Svensk Papperstidning, vol. 72 no. 11, 1969, s. 380-385
- 27 Gullichsen J.: *Fiber Line Operations*, Chemical Pulping, toim Gullichsen J. & Fogelholm C-J., Julk Fapet Oy, Helsinki 2000, Papermaking Science and Technology part 6A, s. 18-243
- 28 Bergelin E. & Holmbom B.: Oy Keskuslaboratorio, julkaisematon seloste, 2000
- 29 Douek M. & Allen L. H.: *Kraft Mill Pitch Problems: Chemical Changes in Wood During Pulping*, Tappi, vol. 61 no. 7, 1978, s. 47-51

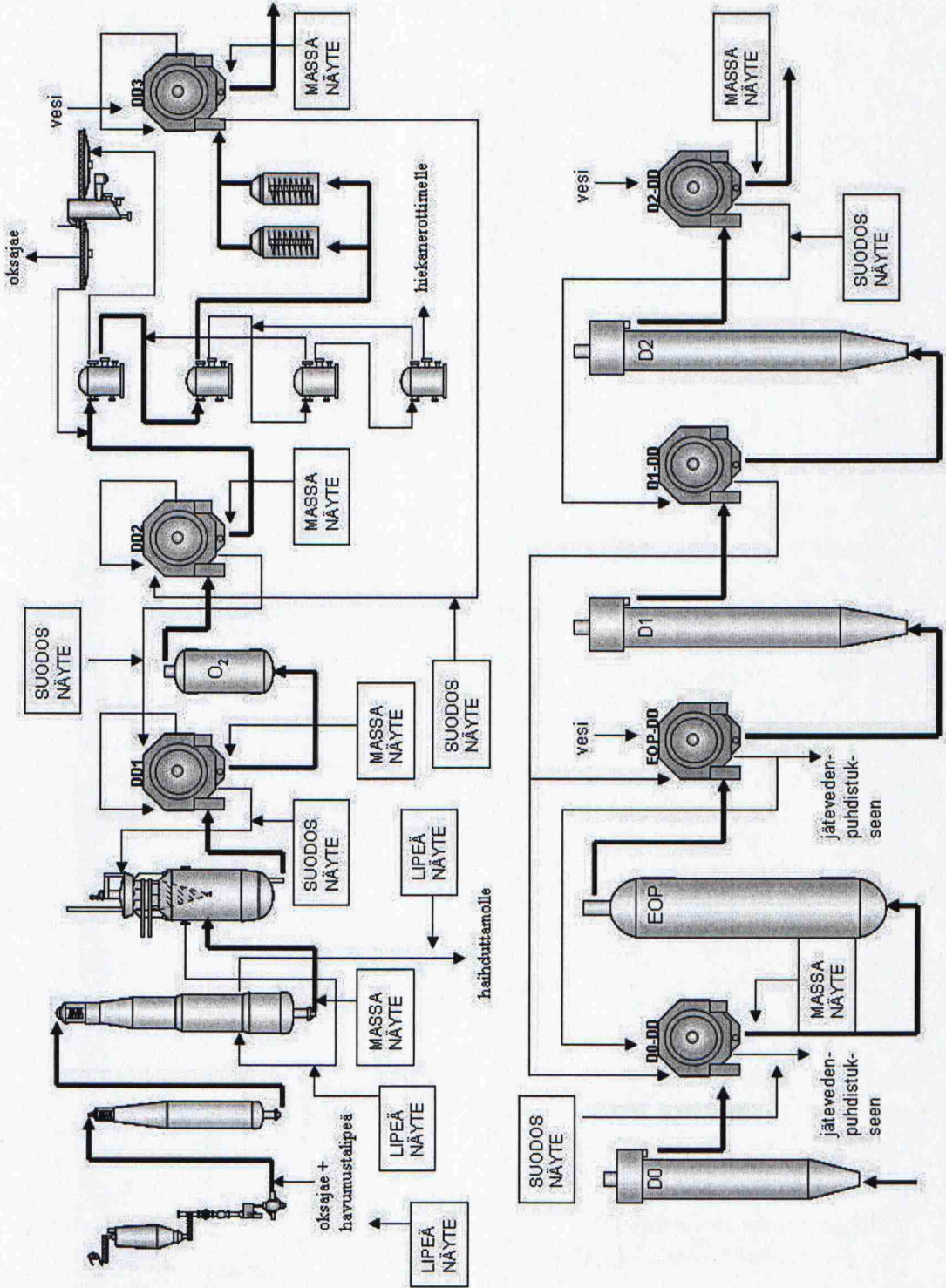


- 
- 30 Ihatsu P.: *Cost Efficient Extractive Removal of Birch Pulp*, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta 2003, 99s.
- 31 Pelton R.: *A Review of Brownstock Defoamer Fundamentals*, Pulp and Paper Canada, vol. 90 no. 2, 1989, s. T61-T68
- 32 Bergelin E. & Holmbom B.: *Deresination of Birch Kraft Pulp in Bleaching*, Journal of Pulp and Paper Science, vol. 29 no. 1, 2003, s. 29-34
- 33 Holmbom B.: *Reactions and Deresination in Bleaching*, Pitch control, Wood Resin and Deresination, Toim. Back E. & Allen L., Julk TAPPI Press, Atlanta 2000, s. 231-244
- 34 Douek M. & Allen L. H.: *Calcium Soap Deposition in Kraft Mill Brownstock Systems*, Pulp and Paper Canada, vol. 81 no. 11, 1980, s. T317-T322
- 35 Douek M. & Allen L. H.: *Adsorption of Soaps on Calcium Carbonate: Significance to Calcium Soap Deposition in Kraft Mill Brownstock Systems*, Journal of Pulp and Paper Science, vol. 9 no. 2, 1983, s. 48-54
- 36 Dreisbach D. D. & Michalopoulos D. L.: *Understanding the Behaviour of Pitch in Pulp and Paper Mills*, Tappi Journal, vol. 72 no. 6, 1989, s.129-134
- 37 Allen L. H.: *Pitch Control in Paper Mills*, Pitch control, Wood Resin and Deresination, Toim. Back E. & Allen L., Julk TAPPI Press, Atlanta 2000, s. 307-328
- 38 Stenius P.: *Pinta-aktiiviset aineet*, Luentomoniste: Teknillinen pinta- ja kolloidikemia, Espoo 2003, 43s
- 39 Lähteenmäki E.: *Henkilökohtainen keskustelu*, 11/2004
- 40 Fuhrmann A.: *Oy Keskuslaboratorio, julkaisematon seloste*, 1986
- 41 Dunlop-Jones N. et Al.: *The Effects of Certain Chemical Additives on the Deresination of Trembling Aspen in Kraft Pulping*, Journal of Wood Chemistry and Technology, vol. 9 no. 3, 1989, s. 365-386
- 42 Allen H. et al: *Improved Deresination during Oxygen Delignification. Part II: Effects of blended surfactant addition*, Pulp and Paper research institute of Canada, julkaisematon seloste, 4s.
- 43 Sundberg K., Thornton J., Holmbom B. & Ekman R.: *Effects of Wood Polysaccharides on the Stability of Colloidal Wood Resin*, Journal of Pulp and Paper Science, vol. 22 no. 7, 1996, s. J226-J230
- 44 Clas S.-D., Koller E. & Allen L.H.: *Characterization of the Effect of Hemicellulose on the Deposition of Calcium Soaps of Tall Oil Using Fractorial Design Analysis*, Journal of Pulp and Paper Science, vol. 19 no. 5, 1993, s. J177-J180

- 
- 45 Rekonen O.: *Vaahtoaminen ja vaahdonestoaineet, esimerkkinä sulfaattisellun pesuprosessi*, Kemia-Kemi, vol. 15 no. 10, 1988, s. 895-898
- 46 Kulkarni R. D., Goddard E. D. and Chandar P.: *Science and Technology of Silicone Antifoams*, Foams: Theory, Measurements and Applications, toim. Prud'homme R. K. & Khan S. A., julk. Marcel Dekker, Inc., USA 1996, Surfactant Science series, vol. 57, s. 555-585
- 47 Rekonen O., Korpio E. & Hovi R.: *A New Generation of Antifoam Agents for Pulp Mills*, Paperi ja Puu, vol. 72 no. 7, 1990, s. 692-697
- 48 Uhari E.: *Tutkimus mustalipeän imusuodatuksessa havaitun haitallisen vaahtoamisen syistä ja sen ehkäisymahdollisuuksista*, Paperi ja Puu, no. 10, 1962, s. 505-516
- 49 Wortley B.: *Paper Chemistry: Choosing the Right Weapon in the War of Foam*, PIMA, vol. 71 no. 3, 1989, s. 36-37
- 50 Clas S. D. & Allen L. H.: *Comparison of the Performances of Water- and Oil-based Defoamers*, Pulp and Paper Canada, vol. 95 no. 1, 1994, s.T14-T17
- 51 Mattelmäki R.: *Vaahdonestoaineiden käyttö sellutehtailla – Kyselyn tulokset*, RCI, 2000
- 52 Sundberg K., Lassus A., Holmbäck Å., Hemming J. & Holmbom B.: *Determination of Fatty and Resin Acid Calcium Soaps*, 9<sup>th</sup> ISWPC, 9.6.-12.6.1997, Montreal
- 53 Örså F. & Holmbom B.: *A Convenient Method for the Determination of Wood Extractives in Papermaking Process Waters and Effluents*, Journal of Pulp and Paper Science, vol. 20 no. 12, 1994, s. J361-J365
- 54 Hausalo T.: *Analysis of Wood and Pulp Carbohydrates by Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection*, The 8<sup>th</sup> International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, 6.6.-9.6.1995, Helsinki, vol. 3, s. 131-136









## Metallimääritykset AAS grafiittiuunilla (PerkinElmer 5100)

### Näytteiden esikäsittely metallimäärityksiä varten

#### REAGENSIT

**Vesi:** Ultrapuhdas vesi

**Väkevä Typpihappo:** Erityispuhdas väkevä typpihappo (tiheys 1,40 g/ml)

**Vetyperoksidi:** 30 %

#### SUORAAN AJETTAVAT METALLIT LIUOKSISTA

Näyte suodatetaan 0,45 µm suodattimen läpi ja ajetaan atomiabsorbtiospektrofotometrillä. Näyte laimennetaan tarvittaessa ja suodatetaan se laimennos, joka ajetaan AAS:lla.

#### METALLIT MASSA-, KARTONKI- JA PAPERINÄYTTEISTÄ

Punnitse massanäytettä teflonastiaan tarkasti analyysivaa'alla noin 0,5 g abs. kuivana. Lisää up-typpihappoa 8 ml ja 2 ml vetyperoksidia. Jos näyte kuohuu, anna seistä hetken ennen kuin laitat sen mikroaaltopolttolaitteeseen. Hajotuksen jälkeen siirrä näyte 25 ml:n mittasylinteriin ja täytä 25 ml:ksi ja tämän jälkeen kaada näyte 50 ml muoviasastiaan ja näyte on valmis analysoitavaksi. Esim. priimanäytettä punnitaan noin 5 g, koska sen kuiva-aine on noin 10 %. Punnitse paperinäytettä repimällä siitä hanskat kädessä edustava näyte, noin 0,5 g abs kuivaa tarkasti punnittuna ja lisää 8 ml up-HNO<sub>3</sub> ja 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jonka jälkeen se hajotetaan mikroaaltopolttolaitteella (Mars). Hajotuksen jälkeen siirrä näyte 25 ml:n mittasylinteriin ja täytä 25 ml:ksi ja tämän jälkeen kaada näyte 50 ml:n muoviasastiaan ja näyte on valmis analysoitavaksi.

## Metallimääritykset AAS grafiittiuunilla (PerkinElmer 5100)

### NÄYTTEIDEN JA STANDARDIEN VALMISTELU

Standardien, nollan ja näytteiden laimennukseen käytettävä liuos: Up-vesi 100 ml + Up-HNO<sub>3</sub> 200 µl.

Tee ajettavasta metallista laimennussarja. Laimennussarjan voit tehdä esim. näin:

Lähtö 1000 mg/l. Varaa sarjaa varten kuusi koeputkea ja jokaiseen tehdään 10-kertainen laimennos edellisestä putkesta. Kunnes ollaan pitoisuudessa 0,01 mg/l eli 10 µg/l.

Esim. 1000 mg/l pipetoi putkeen ensin 9 kertaa 400 µl ja sitten kerran 400 µl standardia (1000 mg/l) ja näin saat standardin 100 mg/l.

Tätä laimennus-sarjaa käytetään hyväksi tehdessä standardisuoraa. Esimerkiksi Cu ajossa tarvitaan suoran pisteiksi: 0, 4, 10 ja 25 µg/l.

Otetaan pienet kahden ml näyteastiat ja ensimmäiseen kaadetaan up-vesi = nolla..

St 4 µg/l: pipetoi 3 kertaa 400µl up-vettä ja 2 kertaa 400 µl standardia 10 µg/l.

St 10 µg/l: kaada suoraan näyte astiaan.

St 25 µg/l: pipetoi 3 kertaa 400 µl up-vettä ja 1 kerta 400 µl standardia 100 µg/l.

Varmennettu vertailu näyte:

Tehdään laimennus sarja esim. Trace Metal Standard I:stä samoin kuin edellä, ottaen huomioon pullon kyljessä olevat metallikohtaiset pitoisuudet. Esim. Cu se on 100 mg/l.

Cu ajoon varmennettu vertailunäyte on 10 µg/l.

### NÄYTTEIDEN AJAMINEN

Aja ensin tyhjää näytettä. Jos tulos on nollaa, aseta nolla, modifieri, standardit ja näytteet kohdalleen.

Jos olet etsinyt käyttöösi edellisen käyrän niin aja ensin näytepaikka nro 1 (laimennusvesi), jolloin saat tietää laimennusveden puhtauden ja sen jälkeen paikka 3, jossa yleensä on määritettävä näyte. Tämän jälkeen aja varmennettu vertailu näyte ja jos nämä ovat sallituissa rajoissa voit alkaa ajot. Jos et käytä edellistä käyrrä hyväksesi, niin aloita kalibroinnista. Kun laite on ajanut kalibroitisuoran, voit aloittaa ajot.



## Metallimääritykset AAS grafiittiuunilla (PerkinElmer 5100)

### TULOSTEN LASKEMINEN

ESIM: Tulosten lasku vesinäytteille:

Jos olet ottanut mikroaaltopolttohajotukseen vesinäytettä esim. 10 ml ja lisännyt siihen tarvittavat hapot, 8 ml HNO<sub>3</sub> ja 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hajotat ja laimennat sen esim. 25 ml:aan.

$$\frac{\text{Tulos} - \text{nollanäyte, } \mu\text{g/l} \cdot 25\text{ml}}{10\text{ml}} = x \mu\text{g/l}$$

$$\frac{x \mu\text{g/l}}{1000} = x \text{mg/l}$$

ESIM: Tuloksen lasku massa/paperinäytteille (esihajotus mikroaaltopolttolaitteella)

Tuloksen laskuun tarvittavat seuraavat tiedot:

- näytteen kuiva-aine (%)
- punnittu näytemäärä abs kuivana (g)
- tilavuus, johon hajotettu näyte on laimennettu (esim. 25 ml). Tarvittava kerroin laskussa, joka saadaan 1000 jaettuna: esim. 25ml on 40
- metallitulos (μg/l)
- sokeiden (2kpl) tulos, joka vähennetään metallituloksesta.

Esimerkilasku:

Näytettä punnittu 0.5952 g, näytteen kuiva-aine 90,0 %, abs. kuivaa näytettä 0,5359 g, näyte laimennettu hajotuksen jälkeen 25 ml:ksi, metalli tulos 35,36 μg/l, nollanäytteiden tulokset 0.01 ja 0.03

$$\frac{(35,36 - 0,02) \mu\text{g} / l}{40} = 0,884 \mu\text{g} / l$$

$$\frac{0,884 \mu\text{g} / l}{0,5359 \text{g (abs.kuivaa)}} = 1,65 \text{mg} / \text{kg}$$

(on tulos joka ilmoitetaan), jos laimennat näytteen hajotuksen jälkeen muuhun tilavuuteen, ota huomioon kerroin!

## KOLLOIDITITRAUS MÜTEK-TITRAATTORILLA

### SOKEAKOE

Polydadmactin normaalisuus tarkistetaan viikoittain, mikäli laite on käytössä. Titraa sokeakokeessa 1 ml n. 1 mekv/l Polydadmactin-liuosta ja 9 ml tislattua vettä n. 1 mekv/l PES-Na-liuoksella. Lue PES-Na-liuoksen kulutus ja normaalisuus. Polydadmactin normaalisuus lasketaan kaavasta

$$N_{\text{Polydadmactin}} = \frac{N_{\text{PES-Na}} V_{\text{PES-Na}}}{V_{\text{polydadmactin}}}$$

$N_{\text{Polydadmactin}}$  = Polydadmactin-liuoksen normaalisuus, mekv/l

$N_{\text{PES-Na}}$  = PES-Na-liuoksen normaalisuus, mekv/l

$V_{\text{Polydadmactin}}$  = näytemäärä, (1 ml =  $10^{-3}$  l)

$V_{\text{PES-Na}}$  = titrauskulutus, l

### NÄYTTEEN VALMISTUS, SUORA TITRAUS

Laita virrat päälle annostelijaan, piirturiin ja itse detektoriin. Anna laitteen lämmetä noin 20 minuuttia. Huuhtelee näytesylinteri tislattulla vedellä. Jos näytteellä on suuri johtokyky, ota näytettä vähemmän, esim. 1 ml. Tutkittavaa näytettä suodatetaan suodatinpaperin (589/1 black ribbon) läpi ja pipetoidaan näytesylinteriin 1-10 ml. Jos otat näytettä alle 10 ml:aa, laimenna se tislattulla vedellä 10 ml:ksi. Aseta mäntä paikoilleen ja kiinnitä detektoriin.

### TULOKSEN LASKEMINEN, SUORA TITRAUS

$$N = \frac{N_{\text{std}} \times V_{\text{std}}}{V}$$

$N$  = näytteen normaalisuus, mekv/l

$V$  = näytemäärä, l

$N_{\text{std}}$  = standardiliuoksen normaalisuus, mekv/l

$V_{\text{std}}$  = standardiliuoksen kulutus, l



## **SAMEUSMITTAUS HACH 2100P-SAMEUSMITTARILLA**

Massanäyte suodatetaan ilman imua ennen sameuden mittausta harvan suodatinpaperin läpi (589/1 black ribbon,  $\phi$  90 mm). Näyte on analysoitava heti suodatuksen jälkeen. Suodattamatonta näytettä voidaan säilyttää 1 vuorokausi + 4°C:ssa.

1. Täytä näytekyvetti merkkiin asti. Käsittele kyvettä vain yläosasta. Sulje kyvetti.
2. Pyyhi lasiosasta ja korkista vesi ja sormenjäljet.
3. Pyyhi kyvetti öljyliinalla. Lisää tarvittaessa liinaan silikoniöljyä.
4. Käynnistä laite. Laite sammuu automaattisesti 5,5 min kuluttua, jos näppäimistöä ei ole käytetty. Jatkaaksesi paina virtakytkintä. Mittauksen aikana pidä laite tasaisella alustalla.
5. Aseta kyvetti paikoilleen merkin osoittamaan asentoon ja sulje kansi.
6. Valitse automaattinen alueen valinta painamalla RANGE. Näytön AUTO RGN osoittaa automaattista alueen valintaa.
7. Mikäli näyte aiheuttaa epävakaan signaalin, valitse signaalin keskiarvoasetus painamalla SIGNAL AVERAGE. Mittauksen jälkeen palauta normaali toiminto.
8. Paina READ näppäintä. Näyttöön tulee - - - NTU ja sitten sameusarvo. Merkitse tulos muistiin, kun merkkilamppu sammuu.

Sameusmittauksen tarkkuuden ratkaisee hyvä mittaustekniikka, kyvettien puhtaus ja hyvä kunto sekä ilmakuplien poisto. Käytä aina vain yhtä kyvettä, johon on merkitty mittauskohhta (mikäli käytetään useampia kyvettejä, ne on yhteen sovitettava, ks. käyttöohje). Vältä näytteen selkeytymistä ennen mittausta. Ota patterit pois laitteesta, jos se on yli kuukauden käyttämättä. Suoraa auringon valoa on vältettävä.

### **TULOSTEN ILMOITTAMINEN**

Ilmoita alle 100 NTU:n tulokset yhdellä desimaalilla ja yli 100 NTU:n tulokset tasalukuna.

## **Pitoisuuksien muuttaminen kg/ADT yksiköiksi**

### **MASSAT, esimerkki**

Pitoisuus = 10 mg/g

ADT vastaa 90 % kuiva-ainetta

$$0,9 * 10 \text{ mg/g} = 9 \text{ kg/ADT}$$

### **SUODOKSET, esimerkki**

Pitoisuus = 1 mg/ml

massan kuiva-aine on 10 %

ADT vastaa 90 % kuiva-ainetta

$$9 * 0,9 * 1 \text{ mg/ml} = 8,1 \text{ kg/ADT}$$

### **LIPEÄT, esimerkki**

Pitoisuus = 1 mg/ml

Virtausnopeus = 40 l/s

Tuotantonopeus = 2000 ADT/d

$$(1 \text{ mg/ml} * 40 \text{ l/s} * 86400) / (1000 * 2000 \text{ ADT/d}) = 1,728 \text{ kg/ADT}$$



## Hartsisaippua koeajo-ohjelma

KOEPISTE	Imeytys (%)	Koepiste hi-heat (%)	Vuopesu (%)	Koepiste DD2 (%)	RST DD2:lle (%)
Lähtötaso	85	-	15	-	100
6.9.2004 - 13.9.2004	70	15	15	-	100
13.9.2004- 17.9.2004 (KL2 alas)	55	30	15	-	100
17.9.2004 - 23.9.2004 (KL3 alas)	65	25	10	-	100
25.9.2004 (KL3 ylös) - 4.10.2004	55	30	15	-	100
4.10.2004 - 6.10.2004	47	30	23	-	75
6.10.2004 - 11.10.2004	47	30	23	-	50
11.10.2004 - 15.10.2004	41	30	23	6	50
15.10.2004 - 18.10.2004	47	30	23	-	75
18.10.2004 - 27.10.2004	85	-	15	-	100
27.10.2004 -	60	30	10	-	100

***Haihduttamon lipeiden vertailu***

Ominaisuus	Syöttölipeä 8.10	Syöttölipeä 12.10
Ligniinipitoisuus (g/l)	66	69
Hemiselluloosapitoisuus (g/l)	7,4	7,5
Anionisuus (mekv/l)	180	180
Kuiva-aine (%)	20	21
RH/HH	1,1	1,2
Saippuoituvat/neutraalit	0,62	0,80

Ominaisuus	Välilipeä 8.10	Välilipeä 12.10
Ligniinipitoisuus (g/l)	91	95
Hemiselluloosapitoisuus (g/l)	10	11
Anionisuus (mekv/l)	280	290
Kuiva-aine (%)	27	28
RH/HH	1,1	1,0
Saippuoituvat/neutraalit	0,73	0,65



PLUK-05

~~TEKNII LINEN KIRJAKOULU~~  
~~Puunjalostustekniikan osasto~~  
~~Kirasto~~